

BERICHTE

aus dem

INSTITUT FÜR MEERESKUNDE  
an der  
Christian-Albrechts Universität zu Kiel

Nr. 236

DOI 10.3283/IFHLREF\_236

**MARINE SPURENELEMENT - GEOCHEMIE:**  
**ZUR BEDEUTUNG VON PARTIKELN IN OBERFLÄCHENNAHEN GEWÄSSERN**  
**DES ATLANTIKS SOWIE VON NORD- UND OSTSEE**

**Marine trace element geochemistry:  
The importance of particles in surface waters  
of the Atlantic, the North Sea, and the Baltic.**

von

Uwe Schüßler

Juli 1993

---

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch:

Institut für Meereskunde  
Abt. Meereschemie  
Düsternbrooker Weg 20  
D - 24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

## Inhaltsverzeichnis

### **ABSTRACT / KURZZUSAMMENFASSUNG**

### **VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND AKRONYME**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Suspendiertes Material in der Oberfläche	4
1.2	Partikuläre Vertikalflüsse im Ozean	5
1.3	Untersuchungs-Strategie	6
<b>2</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>9</b>
2.1	Allgemeines	9
2.2	Reinigung von Geräten und Filtern	9
2.3	Reagenzien	9
2.4	Verfahren zur Probengewinnung	10
2.4.1	Allgemeines zur SPM-Zentrifugation	10
2.4.2	Kieler Pump-System 'KPS'	11
2.4.3	Anreicherung von SPM durch Zentrifugation	13
2.4.4	Durchgeführte Oberflächenschnitte mit dem KPS	15
2.4.5	Probennahme mit Wassers schöpfen	16
2.4.6	Filtrierte SPM und Proben für gelöste SE	16
2.4.7	Probennahme mit der Sinkstoffalle	17
2.4.8	Berechnung der Hauptkomponenten	19
2.5	Analytische Verfahren	20
2.5.1	Aufarbeitung von gelösten Proben	20
2.5.2	Aufschlußverfahren	21
2.5.3	Plasma-Emissions-Spektroskopie	21
2.5.4	Atom-Absorptions-Spektroskopie	23
2.5.5	Bestimmung von POC/PON, Nährstoffen und Salzgehalt	24
<b>3</b>	<b>DATEN</b>	<b>25</b>
3.1	Oberflächenschnitt im NO-Atlantik	25
3.2	Oberflächenschnitt in Nord- und Ostsee	28
3.3	Driftende Sinkstoffalle	32
	<b>DISKUSSION</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>Zur Zentrifugation von SPM</b>	<b>38</b>
4.1	Effektivität der Zentrifuge	38
4.2	Chemische Integrität von Zentrifugen-Proben	39

5	<b>Driftende Sinkstoffalle im NO-Atlantik</b>	41
5.1	Allgemeines	41
5.2	Hydrographische und meteorologische Randbedingungen	42
5.3	Hauptkomponenten des vertikalen Flusses	43
5.4	SE-Flüsse	51
5.5	Zur Bedeutung der gelösten Phase in Fallenproben	54
5.6	Quellen des vertikalen SE-Transportes	57
5.7	Die lithosphärische Quelle	61
5.8	Biogen assoziierte SE-Flüsse	65
5.9	Beziehungen zwischen Cd und P	67
6	<b>Oberflächenschnitt im NO-Atlantik</b>	73
6.1	Hauptkomponenten im Oberflächen-SPM	73
6.2	SE-Gehalte im Oberflächen-SPM	74
6.3	(Element/Titan)-Verhältnisse in Oberflächen-SPM	77
6.4	Cd/P-Relationen im Oberflächen-SPM	79
6.5	Gelöste SE im Oberflächenwasser	80
6.6	REE-Gehalte im Oberflächen-SPM	81
6.7	Zur Normalisierung von REE-Daten	83
6.8	REE-Spektren für atlantisches Oberflächen-SPM	84
6.9	Ce-Anomalien im Oberflächen-SPM	87
6.10	Phasenverteilung der REE im Oberflächen-Wasser	90
7	<b>Oberflächenschnitt in Nord- und Ostsee</b>	92
7.1	SE-Gehalte im Oberflächen-SPM	93
7.2	Hauptkomponenten des SPM	98
7.3	Nicht-terrigen Anteile im SPM	99
7.4	Cd und P im Oberflächenwasser	100
7.5	Phasenverteilung von SE in der Ostsee	101
7.6	REE-Gehalte im Oberflächen-SPM von Nord- und Ostsee	102
7.7	Fraktionierungen der REE in Nord- und Ostsee	103
7.8	Ce- und Eu-Anomalien im Oberflächen-SPM	105
7.9	Phasenverteilung der REE in der Ostsee	106
8	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	107
9	<b>LITERATUR</b>	112
10	<b>ANHANG (Statistische Methoden)</b>	124

## ABSTRACT

The present thesis on the geochemistry of trace elements near the ocean's surface consists of a new development for the collection of particulates from seawater by large-volume centrifugation from within an integrated pumping system at low contamination levels, and improved particle digestion procedures. Data obtained during three field experiments are presented. A total of 33 elements was determined by means of atomic absorption and plasma emission spectroscopy and mass spectrometry (Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, P, Si, Sr, Ti, V, Zn, and the rare earth elements). This is an initial presentation of rare earth element contents in marine suspended particles.

Biogenically dominated, the total elemental fluxes obtained from a 77-day-deployment of a free drifting sediment trap in 150m depth in the NE Atlantic showed considerable temporal variability on time scales of a few days. Consistency with their known oceanic behaviour was found for the elemental fluxes when compared with deep ocean fluxes. The dissolved elemental fractions in the sample cup supernatants (1-97% of the total) may not be neglected; there were large differences between individual elements (Ca, Cd, Mg, and P: > 70%; Co, Cr, Pb, Si, Ti, and V: < 8%). The existence of a non-terrigenous component in Al fluxes of 22-30% is shown. Due to biological activity, most elements were enriched relative to average crust by factors of up to  $10^5$ . The solubility of Ti from terrigenous particles is estimated at  $\leq 1.8\%$ . Larger fractions of continental material were important only for Al, Fe, and Mn (63%, 63%, and 28%, resp.). The major components were estimated from the chemical data. Mass flux was dominated by organic matter (24-80%) and biogenic carbonate (18-75%), lithogenic material and biogenic silicate (opal) were insignificant (< 0.3% and < 2.2%, resp.); the latter being coupled to fluxes of organic matter. Probably, two strong reductions in the organic matter flux have been recorded. Elemental fluxes associated with biogenic material indicated different modes of binding on or in particulates for individual elements. A transient decoupling in their fluxes was observed for Cd and P. Based on the particle data a model for the near-surface cycling of Cd is introduced; both a labile and a more refractory Cd fraction are suggested.

The elemental contents of particles in NE Atlantic surface waters (meridional transect along 20°W) showed large spatial variations, partly with similar inter-element relations as sinking material. There was a more pronounced relation between organic carbon and the elements for sinking particles than for surface particulates; it is concluded that significant relations start to develop during sinking due to degradation of labile components. The particulate contents of Al, Cr, Mg, P, and Ti do not change significantly in the upper 150m. Geochemically consistent, increasing contents of Ca, Cu, Fe, and Zn and decreasing contents of Cd, Co, Mn, and Ni were observed. Dissolved Cd and Ni showed a mainly conservative behaviour; dissolved concentrations of other elements were variable. Elemental inventories in surface waters were controlled by particles to a large extent (Cu, Ni:  $\approx 5\%$ ; Co, Fe, Mn, P, Zn: 8-18%; Cd: 25%). Particulate rare earth element distributions (contents 1.4-0.03 nmol/g) indicated different regional inputs; the heavier homologues being enriched. Negative Ce anomalies were observed in all samples. The particulates reflect the rare earth conditions in the surrounding waters *via* scavenging, where a biologically induced fractionation is added.

North Sea and Baltic particulates are composed of terrigenous, organic, and authigenic material. Regional variations in terrigenous contents can be attributed to continental sources. Most elements show a strong continental influence. Contents of typically terrigenous elements were better correlated amongst each other than in the Atlantic samples. Some elevated elemental contents could be attributed to either natural or anthropogenic sources. The particulate contents of Cd, Cu, Ni, and Zn were mainly conservative. Contrasting with Atlantic samples, Mg in the Baltic is determined mainly by terrigenous sources. Baltic average elemental contents are compared with the North Sea and the Atlantic data, results are discussed. The particle-associated fractions of elemental inventories of Baltic surface waters exhibited an inverse trend in comparison with the Atlantic data (Fe, Al: 68%; Mn: 37%; Cd, Cu, Ni, Zn: < 5%). Contents of rare earth elements in the North Sea and the Baltic were higher than in the Atlantic by a factor 10-100, accompanied by small enrichments of the lighter homologues. All North Sea and Baltic samples exhibited small negative Ce anomalies and significant, region-dependent Eu anomalies.

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit zur marinen Geochemie von Spurenelementen nahe der Meeresoberfläche umfaßt eine Neuentwicklung zur Gewinnung von Partikelproben aus Meerwasser mittels Zentrifugation großvolumiger Proben innerhalb eines kontaminationsarmen Verbundsystems und Verbesserungen der Proben-Druckaufschlüsse; es werden Daten aus drei Feldexperimenten vorgestellt und diskutiert.

Es wurden insgesamt 33 verschiedene Elemente mittels Atom-Absorptions- und Plasma-Emissions-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bestimmt (Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, P, Si, Sr, Ti, V und Zn sowie die Seltenen Erden). Die Gehalte der Seltenen Erden in marinem Schwebstoff werden hier erstmalig vorgestellt.

Die biogen dominierten, totalen Partikeltransporte von 16 Elementen wurden im NO-Atlantik in 150m Tiefe mit einer frei driftenden Sinkstoffalle über 77 Tage untersucht und wiesen erhebliche zeitliche Variabilitäten auf Skalen von einigen Tagen auf. Im Vergleich mit Element-Flüssen in der Tiefsee ergibt sich ein konsistentes Bild bezüglich ihres ozeanischen Verhaltens. Die in den Fallenproben durch Abbauprozesse gelösten Elementanteile (1-97%) dürfen nicht vernachlässigt werden, dabei existieren große Unterschiede zwischen den Elementen (Ca, Cd, Mg und P: > 70%; Co, Cr, Pb, Si, Ti und V: < 8%). Die Flüsse von Ca und Mg waren weitgehend unabhängig vom Massenfluß. Für Al wird eine nicht-terrigen Komponente im Partikelfluß nachgewiesen (22-30%). Bezüglich mittlerer Erdkruste (Ti-Normalisierung) waren die meisten Elemente infolge der biologischen Aktivität um bis zu Faktor  $10^5$  angereichert (Ausnahmen bilden Fe und Al). Die Löslichkeit von Ti aus terrigenen Partikel im Meerwasser wird zu  $\leq 1.8\%$  abgeschätzt. Nur für die Flüsse von Al, Fe und Mn existierten größere Beiträge aus kontinentalen Quellen (im Mittel 63%, 63%, 24%). Die Hauptkomponenten wurden anhand der chemischen Daten abgeschätzt. Der Massenfluß wurde von organischem Material (24-80%) und von biogenen Carbonaten (18-75%) bestimmt, lithogenes Material und biogene Silikate (Opal) waren unbedeutend (< 0.3% bzw. < 2.2%), ihre Flüsse waren an den von organischem Material gekoppelt. Im Fluß von organischem Material war wahrscheinlich zweimal ein drastischer Rückgang zu verzeichnen. Die mit biogenem Material assoziierten Spurenelement-Flüsse lassen auf unterschiedliche Arten der Bindung an oder in den Partikeln für die einzelnen Elemente schließen. Für Cd und P wurde eine vorübergehende Entkopplung ihrer Partikelflüsse beobachtet, vermutlich infolge kurzfristigen Cd-Mangels nahe der Oberfläche. Auf Grundlage der Partikeldaten wird eine These zum oberflächennahen Cd-Kreislauf vorgestellt; es werden eine labile sowie eine mehr refraktorisches Cd-Komponente in den Partikeln vorgeschlagen.

Die Element-Gehalte in der Oberfläche des NO-Atlantiks (Meridionalschnitt bei 20°W) wiesen starke räumliche Schwankungen auf, z.T. mit ähnlichen Interelement-Relationen wie bei sinkenden Partikeln. Zwischen den Elementen und organischem Kohlenstoff bestand ein besser ausgeprägter Zusammenhang in 150m Tiefe als in der Oberfläche; es wird gefolgert, daß signifikante Relationen sich erst während des Absinkes durch Abbau labiler Partikelkomponenten ausbilden. Die Partikelgehalte von Al, Cr, Mg, P, und Ti verändern sich in den obersten 150m nicht wesentlich. Geochemisch konsistente Zunahmen bei Ca, Cu, Fe und Zn sowie Abnahmen bei Cd, Co, Mn und Ni werden diskutiert. Gelöstes Cd und Ni zeigten überwiegend konservatives Verhalten, die gelösten Konzentrationen der anderen Elemente waren variabel. Element-Budgets im Oberflächenwasser werden wesentlich durch ihre partikulären Fraktionen mitgeprägt (Cu, Ni:  $\approx 5\%$ ; Co, Fe, Mn, P, Zn: 8-18%; Cd: 25%). Die Seltenen Erden (Gehalte 1.4-0.03 nmol/g) zeigten unterschiedliche Einträge an; die schweren Homologe sind in Partikeln angereichert. Es wurden negative Ce-Anomalien beobachtet. Die Partikel bilden *via* Scavenging die Verhältnisse der umgebenden Lösung ab, wozu sich eine biologisch induzierte Fraktionierung addiert.

Die Partikel im Oberflächenwasser von Nord- und Ostsee werden von terrigenem, organischem und authigenem Material dominiert. Regionale Variationen der terrigenen Fraktionen können ihren terrestrischen Quellen zugeordnet werden. Die meisten Element-Verteilungen reflektierten starken kontinentalen Einfluß. Die Gehalte typisch terrigener Elemente waren untereinander besser korreliert als in den Atlantikproben. In den Spurenelement-Gehalten fanden sich teilweise erhöhte Werte, die auf natürliche oder anthropogene Quellen zurückgeführt werden konnten. Die Partikelgehalte von Cd, Cu, Ni und Zn in der Ostsee waren überwiegend konservativ geprägt. Im Gegensatz zum Atlantik ist Mg in Nord- und Ostsee terrigen dominiert. Die durchschnittlichen Element-Gehalte in der Ostsee werden mit denen in der Nordsee und im Atlantik verglichen und interpretiert. Die Anteile der partikulären Phasen an den Oberflächeninventaren in der Ostsee verhielten sich invers zu den Atlantikdaten (Fe, Al: 68%; Mn: 37%; Cd, Cu, Ni, Zn: < 5%). Die Gehalte der Seltenen Erden in Nord- und Ostsee waren 10-100fach höher als im Atlantik, mit leichten Abreicherungen der schweren Homologe. An allen Proben aus Nord- und Ostsee wurden leicht negative Ce-Anomalien und regional unterschiedliche, deutliche Eu-Anomalien festgestellt.

## **Verwendete Abkürzungen und Akronyme:**

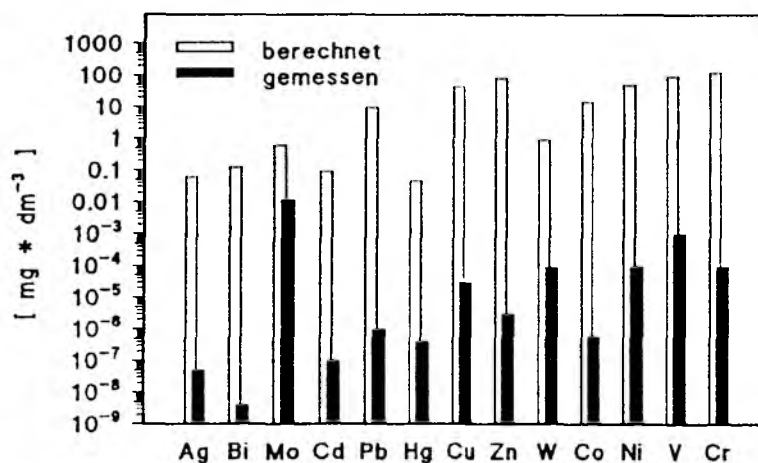
<b>AAS</b>	Atom - Absorptions - Spektroskopie
<b>BAF</b>	Biologisch assoziierter Fluß
<b>CV</b>	Variationskoeffizient (rel. Standardabweichung in %)
<b>EF</b>	Anreicherungsfaktor ('enrichment factor')
<b>EI</b>	Chemisches Element als Variable; für chemische Elemente werden ohne besondere Erläuterung ihre Kurzzeichen verwendet.
<b>FEP</b>	Fluoriertes Ethen-Propen (-Mischpolymerisat)
<b>GEOSECS</b>	Geochemical Ocean Sections Programme
<b>HDPE</b>	Polyethen hoher Dichte
<b>HREE</b>	Schwere Seltene Erden (Tb-Lu)
<b>ICP-AES</b>	Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<b>ICP-MS</b>	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<b>JGOFS</b>	Joint Global Ocean Flux Study
<b>KPS</b>	Kieler Pump-System
<b>LDPE</b>	Polyethen kleiner Dichte
<b>LREE</b>	Leichte Seltene Erden (La-Gd)
<b>MW</b>	arithmetischer Mittelwert
<b>MQW</b>	Reinstwasser
<b>p</b>	statistische Irrtumswahrscheinlichkeit
<b>PFA</b>	Perfluor-Alkoxyethen
<b>PP</b>	Poly-Propen
<b>PTFE</b>	Poly-Tetrafluorethen
<b>PVC</b>	Poly-Chlorethen
<b>r</b>	Korrelationskoeffizient
<b>REE</b>	stabile Elemente der Seltenen Erden incl. La
<b>RPF</b>	restpartikulärer Fluß (zur Def. siehe Text)
<b>SE</b>	Spurenelement(e)
<b>STD</b>	Stichproben-Standardabweichung
<b>TTO</b>	Transient Tracer in Oceanography Programme
<b>WOCE</b>	World Ocean Circulation Experiment

## 1 EINLEITUNG

Der Ozean spielt eine wichtige Rolle für die globalen Kreisläufe chemischer Elemente. Sie gelangen auf verschiedenen Wegen ins Meer und werden dort durch Sedimentbildung der erodierbaren Lithospäre für geologische Zeiträume entzogen. Auf dem Weg von ihren Quellen (kontinentale Erosion, kontinentaler Vulkanismus, marine Hydrothermalaktivität, extraterrestrisches Material) werden die Elemente durch Wasser, Wind und Eis über die ozeanischen Grenzflächen ins Meer transportiert, sowohl in gelöster als auch in partikulärer Form. Die Untersuchung der chemischen Elemente im marinen Milieu trägt wesentlich dazu bei, die globalen Elementkreisläufe zu verstehen.

Bezogen auf die in einer Volumeneinheit Meerwasser enthaltene Menge überwiegt bei den meisten Elementen der gelöste Anteil, die partikulären Fraktionen sind jedoch eine wichtige - und oft die dominierende - Transportphase für den SE-Austausch zwischen den verschiedenen ozeanischen Wassermassen bzw. über die Ozeanränder hinweg (s.u.).

### Spurenelement-Konzentrationen im Meerwasser



**Abb.1:** Geschätzte Gleichgewichtskonzentrationen einiger Elemente im Meer im Vergleich mit beobachteten Daten [mg/dm<sup>3</sup>]. Schätzwerte für kontinentale Erosion über geologische Zeiträume (nach Krauskopf, 1956). Typische tatsächliche Konzentrationen aus einer Vielzahl von Quellen zusammengestellt (teilweise von K.Kremling, unveröff. Daten).

Für zahlreiche chemische Elemente werden im Ozean niedrigere Konzentrationen in Lösung beobachtet, als durch die Zufuhr dieser Elemente über geologische Zeiträume erklärbar wären (Krauskopf, 1956). Die geschätzten Gleichgewichtskonzentrationen sind mehrere Größenordnungen höher als die tatsächlich beobachteten Werte (Abb.1). Generell werden für dieses Ungleichgewicht marine Partikel verantwortlich gemacht, die die ozeanischen Verteilungen vieler chemischer Elemente prägen; Partikel spielen für die chemische Zusammensetzung von Meerwasser die dominante Rolle (Broecker & Peng, 1982; Bruland, 1983; Honeyman et al., 1988; Newton & Liss, 1990; Parks, 1975; Whitfield & Turner, 1987; Wong et al., 1981). Aufgrund ihrer kleinen Konzentrationen in Lösung ( $< 50 \text{ nmol/dm}^3$ ; Bruland, 1983) werden sie auch als Spurenelemente (SE) bezeichnet.

In Abhängigkeit vom Verlauf ihrer Vertikalprofile in Lösung werden die SE drei verschiedenen Gruppen zugeordnet (Bruland, 1983; Whitfield & Turner, 1987), wobei allerdings auch Mischformen zwischen den Kategorien auftreten (z.B. Cu, Ca).

Einige SE werden, überwiegend nahe der Meeresoberfläche, an die mehrheitlich biogenen Partikel (Hebel et al., 1986) angelagert bzw. in sie aufgenommen. Als Folge von Aggregations- bzw. Disaggregationsprozessen können aus dem suspendierten partikulären Material (SPM = schwebend bzw. nur extrem langsam sinkend) sinkfähige Partikel entstehen, die den partikulären Vertikaltransport von SE im Ozean verursachen. Von den sinkenden Partikeln wird ein Teil innerhalb der Wassersäule oder an der Sedimentoberfläche abgebaut, dabei werden die mitgeführten SE freigesetzt. Das schließlich verbleibende Material wird samt der darin enthaltenen SE im Sediment begraben und erhält die geologische Balance in den marinen SE-Kreisläufen aufrecht. Diesem Szenario entsprechen Vertikalprofile mit kleinen gelösten Konzentrationen in der Oberfläche und höheren Werten im tiefen Ozean (Gruppe der nährstoffähnlichen SE, 'recycled elements', z.B. Ba, Cd, Zn).

Andere SE wie Al, Mn und Pb weisen eine umgekehrte Tendenz auf, sie werden hauptsächlich ins Oberflächenwasser eingetragen. Ihre gelösten Konzentrationen sind in der Tiefe kleiner als nahe der Oberfläche, was durch permanentes 'Scavenging' verursacht wird. (Dieser Begriff bezeichnet die Sorption von SE und die nachfolgende, partikelgebundene Entfernung der SE aus der Wassersäule.)

Die sog. konservativen SE zeigen konstante Konzentrationen relativ zum Salzgehalt (mit Ausnahme von ozeanischen Randzonen, wo lokal beschränkte Quellen wie Flüsse oder Gletscher vorhanden sein können). Sie sind im Meerwasser meist nur wenig reaktiv, und die Vertikalprofile ihrer gelösten Konzentrationen werden durch geochemische Prozesse nur wenig oder gar nicht beeinflusst (z.B. U, Mo, Rb). Im Gegensatz zu den anderen beiden SE-Gruppen sind ozeanische Partikel für die Transportraten der konservativen SE nur von untergeordneter Bedeutung.

Bezüglich gelöster Bestandteile von Meerwasser wurden in der Vergangenheit bereits großskalige Untersuchungen durchgeführt (z.B. die GEOSECS- und TTO-Programme), so daß die räumlichen Verteilungen der meisten SE inzwischen recht gut bekannt sind (Bruland, 1983; Burton & Statham, 1990). Es bestehen jedoch große Lücken im Verständnis derjenigen Prozesse, die die räumlichen SE-Verteilungen im Ozean kontrollieren. Da hierfür insbesondere Partikel eine tragende Rolle spielen (s.o.), müssen, um die marine Geochemie der SE zu verstehen, die Partikelflüsse von SE studiert werden (Bacon, 1988; Bruland, 1983; Deuser et al., 1983; Newton & Liss, 1990; Watson & Whitfield, 1985). Diese Aufgabe schließt auch Untersuchungen zur Bildung bzw. zur chemischen Zusammensetzung der (sinkenden) Partikel und ihrer Vorstufe, dem suspendierten Material ein. Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden deshalb die partikulär gebundenen SE.

### **Einflußfaktoren für SE-Verteilungen im Ozean**

Die SE unterliegen im Meer einer Vielzahl von oft elementselektiven Einflüssen, was zu teilweise sehr spezifischen SE-Kreisläufen führt. Sie werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst: Eintragsfunktionen von SE variieren sowohl in Raum und Zeit, zudem können die jeweiligen SE-Träger sehr unterschiedlich sein (z.B. Aerosole, partikuläre und/oder gelöste SE in Flüssen, hydrothermale Einträge). Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der SE bestimmen z.B. ihre Löslichkeiten, Sorptionseigenschaften und Komplexbildungstendenzen im Meerwasser (einer im chemischen Sinn überaus komplizierten Matrix). Das Verhalten der SE im Meer kann sich z.T. sprunghaft verändern, wenn sich die chemische Umgebung verändert (z.B. Redox-Reaktionen beim Übergang von oxischen in anoxische Zonen und damit verbundene Löslichkeitsänderungen wie bei Ce, Fe, Mn u.a.). Weiterhin sind advective Terme bei SE-Untersuchungen zu beachten, d.h. ozeanische Vermischungsprozesse als Folge globalen Zirkulation im Meer.



Weiterhin bestehen für SE vielfältige Wechselwirkungen mit marinen Organismen; man spricht deshalb auch von biogeochemischen Element-Kreisläufen im Meer. Dabei sind einige dieser Elemente für das Organismenwachstum essentiell (z.B. Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn). Ein Mangel oder niedrige Konzentrationen dieser SE können produktionslimitierend sein - ähnlich den 'klassischen' marinen Nährstoffen wie Nitrat und Phosphat. Die Verteilungen dieser SE weisen regionale Unterschiede auf und beeinflussen so auch die ozeanische Primärproduktion, welche *via* Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre ( $\text{CO}_2$ ) eine wichtige Komponente im globalen Klimageschehen ist. Als Beispiel mag die mögliche Fe-Limitierung in antarktischen Gewässern dienen (Martin et al., 1990). Hier wird der direkte Zusammenhang zwischen essentiellen SE im Meer und der mittlerweile auch anthropogen beeinflussten Atmosphäre deutlich (Treibhauseffekt durch Gasemissionen, z.B.  $\text{CO}_2$  und FCKW). Über die Wechselwirkungs-Mechanismen zwischen der sich verändernden Atmosphäre und den biogeochemischen SE-Kreisläufen im Ozean ist bislang allerdings nur sehr wenig bekannt. Für den ozeanischen SE-Haushalt sind bereits anthropogene Einwirkungen erkennbar, so z.B. bei Pb aus Kraftstoffzusätzen oder bei Radionukliden aus kerntechnischen Anlagen. Diese SE werden auf verschiedenen Wegen in den Ozean eingetragen und führen so zu regional unterschiedlichen Veränderungen der marinen Umwelt. Diese sind auch in ihrem relativen Umfang sehr variabel, da sie sich zu den natürlichen Einträgen von SE addieren. Unterscheidung und Bilanzierung von natürlichen und anthropogenen Beiträgen zum SE-Haushalt des Meeres ist eine wichtige Aufgabe der Umweltforschung. Hierfür ist es notwendig, die biogeochemischen Kreisläufe im Meer qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Eine der wichtigsten Randbedingungen für ozeanische SE-Budgets wird durch die biologischen Prozesse festgelegt, die überwiegend in der oberflächennahen Wasserschicht stattfinden (z.B. Broecker & Peng, 1982). Dabei können SE sowohl aktiv von Organismen aufgenommen werden (metabolische Aufnahme essentieller SE, s.o.) als auch durch sorptive Wechselwirkungen in die organische Materie gelangen. Dieses hat zwei wichtige Konsequenzen: Erstens liegt das durch (Primär-) Produktion gebildete organische Material zu einem bedeutenden Anteil in partikulärer Form vor, und zweitens verhindert die SE-Aufnahme durch Organismen eine rein thermodynamisch gestützte Beschreibung des chemischen Systems 'Ozean'.

Die biogenen Partikel stellen nach Masse und Anzahl den weitaus größten Teil des ozeanischen Partikel-pools dar, zusammen mit den in-situ gebildeten marinen Mineralen ist dies der authigene Partikelanteil. Hinzu kommen lithogene und hydrothermale Partikel und resuspendierte Sedimente sowie in äußerst geringen Mengen kosmogenes Material, die den ozeanischen SE-Haushalt beeinflussen. (z.B. Chester & Murphy, 1986, 1990; Heggie et al., 1987; Klinkhammer et al., 1982, 1985; Newton & Liss, 1990; Whitfield & Turner, 1987). Zum Verständnis von SE-Kreisläufen trägt die Unterscheidung zwischen der authigenen und der lithogenen Fraktion ozeanischer Partikel in erheblichem Umfang bei (aus welchen Quellen stammen die SE im Meer?), ähnlich der bereits zuvor genannten Bilanzierung von natürlichen und anthropogenen Beiträgen zum SE-Haushalt des Meeres. Hierzu können Untersuchungen von (partikulären) SE-Verteilungen beitragen.

Die Prozesse, die die partikelgebundenen SE beeinflussen, sind zeitlich variabel; die zugehörigen Zeitskalen reichen nach bisheriger Kenntnis von wenigen Tagen bis zu Jahren. Eine wichtige Größe sind die saisonalen Schwankungen, da die biologische Partikelproduktion abhängig ist von der jahreszeitlich bedingten solaren Einstrahlung. Über zwischenjährliche Veränderungen ist bislang noch nicht viel bekannt, mehrjährige SE-Untersuchungen sind bisher selten (z.B. Deuser et al., 1981). Um die Bedeutung der langfristigen Variabilität für die marine SE-Geochemie zu ermitteln, sind jedoch entsprechend langfristige Beobachtungen erforderlich (vgl. z.B. die internationalen JGOFS- und GEOSECS-Programme).

Nur so sind Mittelwerte im Sinne repräsentativer Angaben z.B. für Budgetbetrachtungen zu erhalten. Verbunden mit einer hinreichenden geographischen und/oder zeitlichen Auflösung in den Feldexperimenten läßt sich die Signifikanz von isolierten Beobachtungen bewerten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit SE-Verteilungen nahe der Meeresoberfläche, einem Tiefenintervall, für das bislang nur wenige SE-Untersuchungen vorliegen. Vor dem Hintergrund der zuvor geschilderten Zusammenhänge werden in den beiden folgenden Abschnitten spezielle Aspekte zu suspendierten Partikeln in der Deckschicht und zu sinkendem Material in geringen Wassertiefen vorgestellt. Zusätzlich zu den bisher genannten werden weitere Fragestellungen angesprochen; sie bestimmen die hier verfolgte Untersuchungs-Strategie, die anschließend erläutert wird.

### 1.1 Suspendiertes Material in der Oberfläche

Der oberflächennahe Ozean stellt eine wichtige Zone für geochemische SE-Kreisläufe dar. Einerseits findet hier der Materie- und Wärmeaustausch mit der Atmosphäre statt, wobei für SE bes. die atmosphärische Deposition von Bedeutung ist. Andererseits werden hauptsächlich in diesem Bereich diejenigen Partikel gebildet, die infolge der Schwerkraft den (partikulären) Materialtransport in größere Tiefen bewirken. Der Verbleib gerade der über die Atmosphäre in den Ozean eingetragenen SE ist noch weitgehend unbekannt.

Die ozeanische Deckschicht unterliegt teilweise sehr kleinskaligen Schwankungen in Raum und Zeit, davon sind chemische, hydrographische und biologische Parameter betroffen (z.B. Bishop et al., 1992; DiTullio & Laws, 1991; Pollard & Regier, 1990). Demzufolge sind auch für SE nahe der Meeresoberfläche solch kleinskalige Variabilitäten zu erwarten. Auch hier besteht bislang eine Lücke in unserem Verständnis zur marinen Geochemie von SE, dies gilt im besonderen für die Bedeutung der Partikel für die Verteilungen und die Transporte von SE (Goldberg, 1988).

Partikel in der Oberfläche bestehen aus einer Reihe von sog. Hauptkomponenten, neben lithogenem Material sind dies vor allem biologisch erzeugte Substanzen (organisches Material, Carbonate, Silikate; z.B. Broecker & Peng, 1982; Newton & Liss, 1990). SE sind über alle Komponenten dieses Partikel-Pools verteilt und unterliegen vielen, oft elementspezifischen Umwandlungsprozessen bevor sie in den Pool der sinkenden Partikel übergehen. Bei der Untersuchung von SE in dieser Zone des Meeres sind dementsprechend eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, die z.T. schon genannt wurden (biologische Bildung und Art der Partikel, interne und externe Quellen der partikulären SE). Für die Einträge von z.B. lithogenem Material sind starke regionale Unterschiede zu erwarten (z.B. Randmeer *vs.* Pelagial), diesem Umstand wird in der vorliegenden Studie Rechnung getragen. Die partikulären SE reflektieren ebenso Wechselwirkungen mit den jeweiligen gelösten SE-Fractionen (vgl. Whitfield & Turner, 1987), deren Oberflächen-Konzentrationen regional verschieden sein können (z.B. Broecker & Peng, 1982; Bruland, 1983; Burton & Statham, 1990). Daraus leitet sich die Frage nach der geographischen Variabilität von SE-Gehalten in der Deckschicht ab. In der Untersuchungs-Strategie wird dieser Aspekt berücksichtigt.

Für den oberflächennahen Ozean liegen bisher nur wenige Daten zu SE-Gehalten in Partikeln vor, besonders der NO-Atlantik ist bislang unterrepräsentiert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen sollen diese geographische Lücke schließen und über die chemische Charakterisierung des partikulären Materials dazu beitragen, die marine SE-Geochemie in der Deckschicht besser zu verstehen.

## 1.2 Partikuläre Vertikalflüsse im Ozean

Gemessen an den zur Verfügung stehenden Daten zu gelösten SE im Ozean ist der Datenbestand zu Partikelströmen klein. Langfristige und großskalige Untersuchungen zum Partikelstrom wurden erst kürzlich begonnen (z.B. JGOFS). Für die partikelgebundenen Transporte von SE ist der Mangel an verlässlichen Daten noch ausgeprägter als für partikuläre Massenflüsse.

Bei der direkten Messung von Partikelströmen in der Wassersäule ergeben sich einige Schwierigkeiten. Zunächst ist die Definition des Begriffes nicht trivial (Hurd & Spencer, 1991), die Abgrenzung der Partikel gegenüber der Lösung ist z.T. experimentell bedingt. Diese Grenze wird meistens bei  $0.4\mu\text{m}$  gezogen, und wird auch für den partikulären Vertikaltransport als sinnvoll erachtet (Henrichs, 1991). Die Obergrenzen zur Festlegung sinkender Partikel variieren je nach Untersuchung zwischen  $37$  und  $1000\mu\text{m}$  (z.B. Deuser et al., 1983; Honjo, 1980; Noriki & Tsunogai, 1986).

Bezogen auf die gesamte Partikelmasse pro Volumeneinheit sind 90% aller Partikel klein ( $< 50\mu\text{m}$ ) und damit suspendiert (Bishop et al., 1978; Chesselet, 1979; Newton & Liss, 1990). Der verbleibende Anteil der großen Partikel (10%) stellt aber 90% des sinkenden Materials dar. Die geringe Partikeldichte im Ozean verursacht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die Konzentrationen sowohl von suspendierten als auch von sinkenden Partikeln sind vergleichsweise gering (typischerweise im Bereich von  $< 10$  bis  $500\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; Brewer et al., 1976; Watson & Whitfield, 1985). Um Partikelproben von analytisch hinreichender Größe zu erhalten, müssen die Partikel also aus relativ großen Volumina angereichert werden bzw. über längere Zeiten gesammelt werden. Darüberhinaus ist die Partikelverteilung in Raum und Zeit infolge von saisonalen Produktionsschwankungen und variablen Meeresströmungen sehr inhomogen (Watson & Whitfield, 1985). Das gilt besonders für die größeren Partikel, die den Hauptanteil am vertikalen Massenfluß ausmachen (Whitfield & Turner, 1987). Bei der Probengewinnung sind diese Umstände zu berücksichtigen.

Untersuchungen zur SE-Komposition großer (sinkender) Partikel, wie die von Martin & Knauer (1973) oder Collier & Edmond (1984), sind selten, was u.a. auf die genannten experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen ist. Ebenso wurden zum vertikalen Partikeltransport von SE bisher nur wenige Untersuchungen veröffentlicht, diese wurden zudem meist im tiefen Ozean durchgeführt (tiefer als  $1000\text{m}$ ; z.B. Brewer et al., 1980; Jickells et al., 1984; Kremling & Streu, im Druck). Zum Verständnis mariner SE-Kreisläufe sind auch Kenntnisse über die SE-Flüsse in geringen Tiefen erforderlich, sie erfassen den partikulären SE-Export aus der ozeanischen Deckschicht nahe seines Ursprungs. Aus dem Vergleich zwischen diesen SE-Flußdaten und Werten aus der Tiefsee können auch Rückschlüsse auf diejenigen Prozesse gezogen werden, die die sinkenden Partikel während ihres Transportes durch die Wassersäule beeinflussen (Partikelabbau und SE-Freisetzung, tiefes Scavenging). Die in dieser Arbeit untersuchten partikulären SE-Transporte in  $150\text{m}$  Tiefe tragen dazu bei, derartige Prozesse eingehender studieren zu können, und den bisher bestehenden Datensatz für SE-Flüsse im Ozean um eine wichtige Tiefenstufe zu erweitern.

Der Fluß von partikulären SE läßt sich mit Sinkstoffallen ermitteln, die den Partikelregen in einer gegebenen Tiefe über bestimmte Zeitintervalle akkumulieren. Die gegenwärtig eingesetzten Fallen unterscheiden sich in ihrer Geometrie und Probenkapazität und wahrscheinlich auch in ihrem Fangverhalten (vgl. Honjo et al., 1992 und Zitate darin); grundsätzlich bieten Sinkstoffallen jedoch die z.Zt. beste verfügbare Möglichkeit zur Abschätzung des Partikelstromes in der Wassersäule.

### 1.3 Untersuchungs-Strategie

#### Methodisches zur Probengewinnung

Bei der Untersuchung von ozeanischen SE-Verteilungen haben Verbesserungen im analytischen Bereich für große Fortschritte unseres Verständnisses gesorgt. Erst als gegen Ende der 1970er Jahre die vielfältigen Kontaminationsrisiken bei der Probennahme und in der nachfolgenden Analytik in vollem Umfang erkannt und minimiert wurden, war es möglich, analytisch richtige Daten zu gewinnen (z.B. für Zn: Bruland & Franks, 1983; Pb: Patterson & Settle, 1987 und Zitate darin). Wegen dieses 'Quantensprungs' in der analytischen Meereschemie (Bruland, 1983) entstammt das moderne Bild der ozeanischen SE-Verteilungen einer noch vergleichsweise jungen Disziplin. Die Kontaminationsvermeidung besitzt für die SE-Analytik mariner Proben deshalb einen hohen Stellenwert, Reinigungsprozeduren der einzusetzenden Geräte und Blindwertkontrollen bei der Aufarbeitung und der chemischen Analyse der Proben nehmen einen großen Teil der aufzuwendenden Arbeitszeit ein.

Gleiches gilt natürlich auch für die Probengewinnung. Für das Driftfallenexperiment konnte auf bereits verfügbares technisches Wissen zurückgegriffen werden; der am IfM Kiel entwickelte Fallentyp erfüllt die erforderlichen Kriterien zur Kontaminationsarmut und wurde in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Für die großvolumige Probennahme von Oberflächen-SPM mußten erst noch die experimentellen Voraussetzungen geschaffen werden. Zu diesem Zweck wurde eine Hochleistungszentrifuge für den kontaminationsarmen Einsatz unter Schiffsbedingungen modifiziert und in ein Verbundsystem zur Gewinnung oberflächennaher Proben integriert. Diese Methode zur Gewinnung großvolumiger Partikelproben wird im Vergleich mit anderen Möglichkeiten zur SPM-Anreicherung diskutiert, insbesondere im Hinblick auf das Kontaminationsrisiko.

#### Die Untersuchungsgebiete

Für die experimentelle Durchführung dieser Untersuchung wurde vor dem Hintergrund der weiter oben geschilderten Aspekte eine zweigleisige Strategie verfolgt, um zur Klärung der bestehenden Fragen beizutragen. Aus den vorherigen Abschnitten geht hervor, daß gerade im Bereich der oberflächennahen Wasserschichten erhebliche Datenlücken zu partikulär gebundenen SE bestehen. Deshalb wurden SPM-Proben aus der Deckschicht genommen, um die chemische Zusammensetzung der Partikel in der oberflächennahen Wasserschicht und ihre regionale Variabilität zu charakterisieren. Weiterhin wurde im Nordost-Atlantik eine frei driftende Sinkstoffalle in 150 m Tiefe eingesetzt. Dabei wurde ein Lagrange-Ansatz gewählt, um advective Störungen bei der Probennahme weitestgehend zu unterdrücken (d.h. die Falle sollte mit dem umgebenden Wasserkörper treiben). Der Vergleich des partikulären SE-Exports aus der Deckschicht mit den SE-Gehalten im Oberflächen-SPM soll Informationen über die SE-relevanten Prozesse in geringen Wassertiefen des offenen Ozeans erbringen.

Beim Übergang von Süßwasser auf die saline Meerwassermatrix finden Fällungs-, Mobilisierungs- und Austauschprozesse statt, die auch die Partikelgehalte von SE beeinflussen können. Um Vergleichsdaten für die SPM-Proben aus dem offenen Ozean zu erhalten, wurden auch SPM-Proben aus den Oberflächenwässern von Nord- und Ostsee untersucht. Sie vermindern auch das Datendefizit in diesen Randmeeren, in denen bisher nur wenige Untersuchungen des Oberflächen-SPM durchgeführt wurden.

## Multi-Element-Untersuchungen

Die meisten Studien zu partikulär gebundenen SE stützen sich auf die Untersuchung eines oder weniger Elemente. Auf diese Weise wurden Erkenntnisse zu den Verteilungen ausgewählter SE im Ozean gewonnen. In der marinen Geochemie sind darüber hinaus evtl. vorhandene Beziehungen zwischen einzelnen SE bedeutsam; nicht zuletzt deshalb, weil einige SE sich trotz ähnlicher chemischer Eigenschaften in ihrem geochemischen Verhalten im Meer deutlich voneinander unterscheiden (z.B. Zn und Cd, Fe und Mn; vgl. Landing & Bruland, 1987; Frew & Hunter, 1992; Bruland & Franks, 1983). Das aufgrund ihrer Position im Periodensystem zu erwartende Verhalten von SE in Meerwasser kann mit den experimentellen Beobachtungen verglichen werden (Löslichkeiten, Redoxeigenschaften, Komplexbildung). Grundsätzlich können daraus Erkenntnisse über die Prozesse abgeleitet werden, die die SE-Verteilungen im Meer steuern. (Wegen ihrer Beteiligung an biologischen Prozessen kann das Verhalten der meisten SE im Meerwasser nicht nur auf thermodynamisch definierte Gleichgewichte zurückgeführt werden).

Um die Einflüsse verschiedenartiger, gleichzeitig auf partikulär gebundene SE einwirkender Prozesse zu charakterisieren, sind Interelement-Relationen ein wichtiges Hilfsmittel (z.B. Cd/P-Relation, Boyle, 1981; La/Al, Brewer et al., 1980; Zn/Si, Bruland, 1983). Sie können Auskunft geben über elementspezifische An- oder Abreicherungen im partikulären Material oder durch Normalisierung auf ein terrigen dominiertes SE die entsprechenden SE-Fractionen einer Partikelprobe festlegen. Die Verteilungen vieler SE reflektieren ihr nicht-konservatives Verhalten im Meer (s.o.). Demgegenüber scheinen manche Interelement-Beziehungen sehr gut mit den (konservativen) hydrographischen Parametern korreliert zu sein (Piepgras & Jacobsen, 1992; Yeats, 1988). SE-Verteilungen bzw. Interelementrelationen können ebenso Hinweise auf Vermischungsprozesse im Ozean liefern (z.B. Burton & Statham, 1988; Frew & Hurd, 1992; Measures & Edmond, 1988). Die chemische Analyse von möglichst vielen geeigneten SE an einer gegebenen Probe (Multielement-Analyse) ist deshalb wünschenswert, auch weil dann bei Datenvergleichen keine Unsicherheiten durch evtl. vorhandene Unterschiede in der Probennahme auftreten können (Beprobung nicht identischer Wasserkörper, Differenzen aufgrund von zufälligen, prozeduralen Unterschieden).

In der Regel steigt mit der Anzahl der zu analysierenden SE auch die erforderliche Mindestmasse der Probe; wegen der geringen Partikelkonzentrationen im Meerwasser (s.o.) ist hierin ein Grund dafür zu sehen, daß ausgesprochene Multielement-Analysen bislang selten sind. Dies gilt weniger für Fallenexperimente (z.B. Fisher et al., 1986) als für Untersuchungen des oberflächennahen SPM. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz konsequent verfolgt. An allen untersuchten Partikelproben wurden mindestens 16 SE analysiert, in den SPM-Proben aus der Deckschicht wurden darüber hinaus auch die Elemente aus der Reihe der Seltenen Erden bestimmt.

## Zur Auswahl der analysierten SE

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von SE untersucht, die bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften und in ihrem geochemischen Verhalten ein weites Spektrum abdecken (Bruland, 1983; Burton & Statham, 1990). Dies sind die typisch terrigenen Elemente Al, Cr, Fe, Mn, Sc, Ti und V und die stark an die marinen biogeochemischen Prozesse gekoppelten Elemente Ca, Cd, Cu, Mg, P, Si, Sr und Zn. Weiterhin wurden Ba, Co und Ni untersucht.

Eine besondere Stellung kommt den ebenfalls analysierten Seltenen Erden zu (um Verwechslungen mit den zuvor genannten Spurenelementen, SE, zu vermeiden, wird im Folgenden die angelsächsische Abkürzung 'REE' für 'Rare Earth Elements' verwendet). Die Untersuchung der REE soll dazu beitragen, das Verständnis von SE-relevanten Prozessen im Meerwasser besser zu beschreiben und zu verstehen.

Die REE eignen sich besonders gut für diesen Zweck, da ihre Verteilungen von fast allen SE-relevanten Prozessen beeinflusst werden (Bender, 1982). Sie sind chemisch sehr ähnlich und weisen tendentiell ein gleichartiges Verhalten im Meer auf (z.B. Brookins, 1989; Fisher et al., 1991). Kleine, aber signifikante Abweichungen einzelner Elemente von dieser Gleichartigkeit (z.B. Fraktionierungseffekte innerhalb der homologen Reihe aufgrund ihrer sich systematisch verändernden Löslichkeiten, Vorkommen in mehreren Oxidationsstufen bei Ce und Eu) erlauben Rückschlüsse auf die Bildung bzw. Herkunft der Partikelprobe - und damit auch Rückschlüsse auf die Geochemie der anderen untersuchten SE. Grundsätzlich weisen die REE den großen Vorteil auf, daß evtl. vorhandene Anomalien eines bestimmten Elements stets in Relation zu seinen jeweiligen 'Nachbarn' quantifizierbar sind. So werden z.B. für gelöstes Ce relativ zu seinen unmittelbaren Nachbarn im Periodensystem (La bzw. Pr) in vielen ozeanischen Regionen 'zu kleine' Konzentration gefunden. Diese durch Redoxprozesse (oxidatives Scavenging) verursachte, relative Abreicherung (negative Ce-Anomalie) läßt sich leicht quantifizieren, wenn man den zwischen La und Pr interpolierten Wert als hypothetische Konzentration von ausschließlich dreiwertigem Ce betrachtet. (Die Oxidation von  $Ce^{3+}$  liefert schlechter lösliches, oxidisches  $Ce^{4+}$ , das bevorzugt an Partikel gebunden wird; z.B. Wood, 1990.) Eine derartige Parametrisierungsmöglichkeit besteht nur für die REE.

Die im Meerwasser gelösten REE liegen überwiegend als Carbonato-Komplexe vor (Cantrell & Byrne, 1987; Wood, 1990). Dabei sind die schweren Homologe (Tb-Lu, HREE) relativ zu den leichten REE (La-Gd, LREE) angereichert (Elderfield, 1988 und Zitate darin; German & Elderfield, 1990; German et al., 1990). Diese Beobachtung wird allgemein durch eine bevorzugte Entfernung der LREE durch Partikel-scavenging erklärt (z.B. Elderfield, 1988). Allerdings sind REE-Gehalte in ozeanischen Partikeln bislang unbekannt. Diese Daten werden hier erstmalig vorgestellt.

Die wissenschaftlichen Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit und die dafür erforderlichen methodischen Entwicklungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen::

- o Entwicklung eines Verfahrens zur großvolumigen und kontaminationsarmen Probennahme von Oberflächen-SPM.
- o Bestimmung von SE-Gehalten im Oberflächen-SPM in verschiedenen Zonen des gemäßigten NO-Atlantiks sowie in den angrenzenden Meeresgebieten von Nord- und Ostsee.
- o Für die Proben sollten umfassende Multielement-Datensätze erstellt werden. Die 33 untersuchten Elemente (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Si, Sr, Sc, Ti, V, Zn und die Seltenen Erden) umfassen etwa ein Drittel des Periodensystems.
- o Bestimmung von partikulären SE-Vertikalfüssen nahe der ozeanischen Deckschicht.
- o Interpretation der erhaltenen Daten im Hinblick auf SE-relevante Prozesse nahe der Meeresoberfläche: a) bezüglich Bildung, Herkunft und Variabilität der partikulären SE, und b) bezüglich des Vergleichs von SE-Gehalten in suspendierten und sinkenden Partikeln.

## 2 MATERIAL UND METHODEN

### 2.1 Allgemeines

Die chemischen Analysen wurden in einem Reinluftlabor (Klasse 100) unter Reinluftwerkbänken durchgeführt. Diese sog. 'Cleanbenches' wurden auch auf See eingesetzt. Für Probengefäße, Destillieren und andere Laborgeräte, die mit den Proben bzw. den benötigten Reagenzien in Berührung kommen, wurden neben Quarzglas nur hochwertige Kunststoffe verwendet (FEP, PFA, PTFE, PP, LDPE). Bei allen Arbeiten im Zusammenhang mit Probenmaterial wurden puderfreie Einmalhandschuhe aus PE getragen.

### 2.2 Reinigung von Geräten und Filtern

Für Spülzwecke wurde gereinigtes Wasser verwendet. Zu seiner Herstellung wurde durch Verdampfung demineralisiertes Wasser über eine Mischbett-Ionenaustauscher-Patrone gegeben und dann über eine Milli-Q-Anlage aufbereitet (Millipore-System mit 4 Kartuschen). Das so produzierte gereinigte Wasser (MQW) wurde zum Ansetzen von Standards etc. nochmals in einer gereinigten Quarzapparatur mittels Oberflächenverdampfung destilliert (Reinstwasser).

Die vorbereitende Reinigung der verwendeten Geräte nimmt einen erheblichen Anteil der für die SE-Analytik aufzuwendenden Zeit in Anspruch. Alle Geräte wurden vor Gebrauch bei Raumtemperatur einer intensiven Reinigungsprozedur in verschiedenen Bädern unterzogen. (Prozedur mit Mindestzeiten: Detergenzlösung, ca. 3% Mucosol, 36h; Spülen mit Leitungswasser und danach mit MQW; 15% HCl, 72h; Spülen mit MQW; 30% HNO<sub>3</sub>, 72h; Spülen mit MQW.) Die Erfahrung zeigt, daß neben den aggressiven Medien die dazwischenliegenden, ausgiebigen Spülschritte mit MQW sehr wichtig sind, um die Verunreinigungen zu entfernen.

Einige der benutzten Geräte wurden durch eine zusätzliche Extraktionsprozedur (s.u.) gereinigt (z.B. Pipettenspitzen, Scheidetrichter) und unter einer Cleanbench getrocknet. Wasserschröpfer und Sinkstofffallen (Probengefäße, Fallentrichter mit Gridaufsatz und Probenwechsler) wurden einer entsprechenden Prozedur unterzogen.

An Membranfiltern wurden ausschließlich Polycarbonatfilter der Fa. Nuclepore verwendet (nominale Porenweite 0.4 µm, Ø47 mm). Diese wurden nach einem ähnlichen Verfahren gereinigt wie die Laborgeräte. Hierbei kommen 6N HCl (72h), 1%ige HCl (24h, 55 °C) und ≈ 1%ige NH<sub>3</sub>-Lösung (24h) mit dazwischenliegenden Spülschritten mit Reinstwasser zur Anwendung. Die Filter wurden in schwach saurem MQW aufbewahrt. Glasfaserfilter für die POC/PON-Analyse wurden im Muffelofen bei ca. 350 °C im Sauerstoffstrom konditioniert.

### 2.3 Reagenzien

Alle Chemikalien wurden jeweils einzeln und nach jedem neuen Ansatz auf Blindwerte überprüft (zur Bereitung von Reinstwasser s.o.). Es wurden folgende Reagenzien eingesetzt (Hersteller Merck, falls nicht anders vermerkt): Freon: Handelsübliches Frigen 113 (1.1.2-Trichlortrifluorethan, DuPont) wurde sehr langsam destilliert und in FEP-Flaschen aufbewahrt. Dosierung zu den Proben mittels PTFE-Dispensette. Salpetersäure: Konzentrierte Salpetersäure wurde in einer Quarzapparatur via Oberflächenverdampfung destilliert und in Quarz- oder PTFE-Gefäßen aufbewahrt. Verdünnungen erfolgten mit Reinstwasser. Perchlorsäure: suprapur. Flußsäure: suprapur. (Salpeter- und Salzsäure zur Reinigung: jew. p.a.) APDC/DDDC - Lösung: Eine Lösung von je 1g APDC (Ammonium-pyrrolidin-1-dithiocarbamat)

und DDDC (Diethylammonium-N,N-diethyldithiocarbamat) in 50 ml Reinstwasser wurde dreimal mit je 10 ml Freon extrahiert (Reinigungsschritt). Die Freonphasen wurden verworfen, die Lösung wurde täglich frisch hergestellt. Citrat-Puffer-Lösung (10%, w/v): Die Lösung von Diammoniumhydrogencitrat in Reinstwasser wurde mit APDC/DDDC-Lösung versetzt (1ml/100ml Pufferlösung) und dreimal mit je 20 ml Freon extrahiert (Reinigungsschritt). Die Freonphasen wurden verworfen, die Lösung ist bei Aufbewahrung im Kühlschrank einige Tage haltbar. Ammoniak-Lösung: suprapur, 1 + 9 verdünnt. Stammlösungen und Arbeitsstandards: Titer für die Stammlösungen  $1 \text{ g/dm}^3$  (Titrisol bzw. gebrauchsfertige Lösungen), Arbeitsstandards wurden in  $1 \text{ m HNO}_3$  angesetzt. Referenzmaterialien: gelöste SE: NASS-2 'North Atlantic Seawater Standard' Reference Material; partikuläre SE: BCSS-1 'British Columbia Sediment Standard' Reference Material (BIO, Bedford/Canada), MAG-1 Marine Mud (US Geological Survey).

## 2.4 Verfahren der Probengewinnung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben für gelöste SE aus Wasserschöpfern und mit dem Kieler Pump-System (KPS) gewonnen. Partikelproben wurden entweder durch Filtration oder durch Zentrifugation erhalten. Die letztgenannte Technik wurde neuentwickelt.

### 2.4.1 Allgemeines zur SPM-Zentrifugation

Bei der Untersuchung von (oberflächennahem) SPM ist zwei mitunter gegenläufigen, experimentellen Hauptforderungen bei der Probennahme Rechnung zu tragen. Erstens ist eine hinreichend hohe räumliche Auflösung anzustreben. Zweitens sind für (chemische) Multiparameter-Analysen große Partikelmengen zu akkumulieren.

Weiterhin sollten die zur Probennahme benötigten Zeiten möglichst kurz sein, da Schiffszeit rar und teuer ist. Die Masse einer einzelnen SPM-Probe wird im wesentlichen durch die Menge an Meerwasser bestimmt, die pro Zeiteinheit verarbeitet werden kann. Sind die SPM-Proben für Spurenstoffuntersuchungen vorgesehen, so erhält die kontaminationsarme Probennahmetechnik höchste Priorität (z.B. Bruland et al., 1979).

Zur SPM-Probennahme (z.B. Gibbs, 1984; Hurd & Spencer, 1991) aus Oberflächenwasser des offenen Ozeans wurden verschiedene Ansätze gemacht, dabei kommen Filtration, *in-situ* Filtration, Netzfänge und Zentrifugation in unterschiedlichen Techniken zum Einsatz. Filtration mit üblicherweise verwendeten  $0.4 \mu\text{m}$  Membranfiltern ist zur Verarbeitung großvolumiger Proben ungeeignet, da die Filter schnell verstopfen ('filter clogging'). Eine schonende Methode zur Partikelanreicherung bieten (Plankton-) Netze (z.B. Collier & Edmond, 1984), allerdings ist dieses Verfahren relativ zeitaufwendig und durch die minimale Porenweite der Netze in der Anwendung begrenzt. Eine weitere Methode ist die *in-situ* Filtration, die hauptsächlich für Untersuchungen in größeren Tiefen eingesetzt wurde (Bishop & Edmond, 1976; Krishnaswami et al., 1976a,b; Simpson et al., 1987). Hier wurden Unterwasserpumpen ähnlich Schöpfern in verschiedenen Tiefen am Draht gefahren.

Normale ('batch') Zentrifugation ist eine zweckmäßige Methode zur Partikelanreicherung. Beschränkungen resultieren im wesentlichen aus technischen Gründen (rel. kleine Volumina der Gefäße, teilweise auch begrenzte Zentrifugalbeschleunigungen; z.B. Jacobs & Ewing, 1969). Daneben spielen bei geringen SPM-Konzentrationen chemische Aspekte bei der (diskontinuierlichen) 'batch'-Zentrifugation eine Rolle: Der Austausch des bereits behandelten Zentrifugats gegen die unbehandelte Suspension ist notwendigerweise mit einem erhöhten Kontaminationsrisiko verbunden.

Ein Vorteil der Zentrifugation (verglichen mit der Filtration) liegt in der geringeren Freisetzung labiler



SE aus den Partikeln (Collier & Edmond, 1984). Weiterhin wurde beim Zentrifugieren eine Agglomeration kleiner Partikel beobachtet, die die Trennleistung erhöhen kann (Salim & Cooksey, 1981). Für Totalanalysen (Bulkanalysen) der angereicherten Partikel ist dies von Vorteil.

Mit einer kontinuierlich arbeitenden Zentrifuge kann das SPM unabhängig von der zwischenzeitlichen Lagerung der unbehandelten Probe angereichert werden. Wird das partikuläre Material vom fahrenden Schiff aus gesammelt, repräsentieren die erhaltenen Proben ein über eine bestimmte Distanz integriertes Signal. Die Methode, SPM-Proben während der Fahrt zu nehmen, wurde in Verbindung mit Filtration (Krishnaswami & Sarin, 1976) und mit Zentrifugation (Chester & Stoner, 1975) bereits angewendet. Hier war die räumliche Auflösung jedoch relativ gering (Probennahmedistanzen im Mittel größer als ca. 180 bzw. 400 sm). In den Filtrationsexperimenten wurde Oberflächenwasser über 5 µm Baumwollfilter filtriert. Die Fließraten waren vergleichsweise klein ( $< 12 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), die eingesetzten Filter wiesen erhebliche Blindwerte für Al, Mn, und Fe auf (Krishnaswami & Sarin, 1976; Details zur zitierten Zentrifugationstechnik von Chester & Stoner, 1975, wurden nicht veröffentlicht). Nicht alle Daten der zuvor genannten Autoren werden wegen möglicher Kontamination der Proben als zuverlässig betrachtet (Helmers, 1991). In verbesserter Form wurde die Zentrifugations-Technik zur Anreicherung von Oberflächen-SPM von Helmers (1991) angewendet, jedoch mit einer Zentrifuge vergleichsweise geringer Kapazität (max.  $64 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).

Die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Untersuchungen erforderten große Partikelmengen anzureichern, und gleichzeitig die chemische Integrität der Proben zu garantieren. Die Leistungsdaten der zuvor beschriebenen Verfahren bzw. Geräte sind für diesen Zweck nicht ausreichend. Dies gilt hauptsächlich für die Kapazitäten der eingesetzten Geräte zur SPM-Anreicherung, zum Teil kommen aber auch ungelöste Kontaminationsprobleme hinzu.

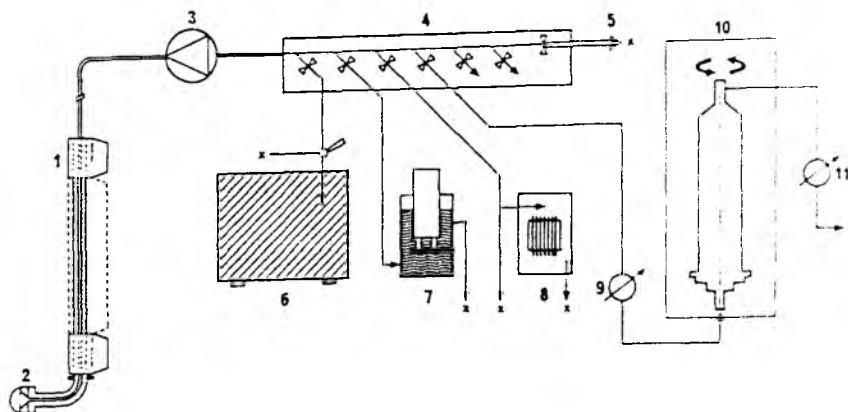
Bei der Entwicklung eines Gerätes zur Gewinnung von marinen, partikulären Spurenstoffproben sollten daher die folgenden Anforderungen erfüllt werden. i) Hohe räumliche Auflösung in möglichst kurzen Zeiten; ii) große Kapazität und Effektivität des Anreicherungsgerätes; iii) die Kontamination der Partikelproben sollte kontrollierbar und im Vergleich zu den Probensignalen vernachlässigbar sein.

Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine kontinuierlich arbeitende Hochleistungs-Zentrifuge zur Anreicherung von SPM aus Oberflächenwasser für den Schiffsbetrieb umgebaut. Dieses Gerät wurde einschließlich eines kontaminationsarmen Pumpsystems zur Wasserversorgung als 'Kieler Pump-System' zur Einsatzreife entwickelt und inzwischen auf mehreren Forschungsschiffen erfolgreich eingesetzt (Schüller & Kremling, 1993). Im folgenden wird das Kieler Pump-System kurz beschrieben, die in das System integrierte Zentrifuge wird dabei gesondert vorgestellt. Die erzielten Resultate werden mit der Filtration über  $0.4 \text{ µm}$  Membranfilter verglichen. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Untersuchungen bilden den ersten Abschnitt des Diskussionsteils (Kap. 4.1).

## 2.4.2 Kieler Pump-System 'KPS'

### Beschreibung des Pump-Systems

Das System basiert auf einer Anlage, die in den vergangenen Jahren zur Untersuchung von gelösten Spurenmetallen (z.B. Kremling, 1983; Kremling & Pohl, 1989) und marinen Organochlorverbindungen eingesetzt wurde. (IOC, im Druck; Schulz, 1990; Schulz-Bull et al., 1991). Die Anlage wurde im Rahmen dieser Dissertation modifiziert, um wesentliche Komponenten ergänzt und als integratives System erstmalig eingesetzt (Schüller & Kremling, 1993).



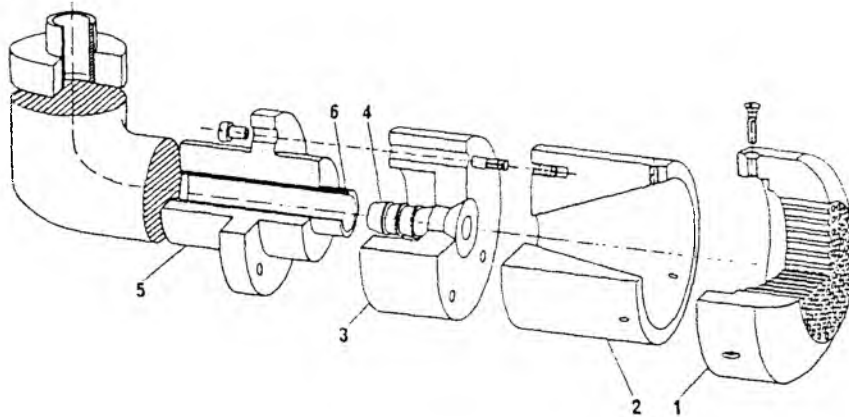
**Abb. 2: Fließschema des Pump-Systems.** 1 - Hohlshaft aus Edelstahl, wurde unter dem Schiffsrumpf installiert und dient als Führung für die Kunststoffleitung. Zur Reduktion von Reibungskräften sind Fairings montiert. 2 - Einlaßkopf (vgl. Abb. 3). 3 - druckluftbetriebene Doppelmembranpumpe (PP, PTFE), Preßluftbedarf ca.  $1 \text{ m}^3/\text{min}$  bei 6 bar (die Versorgung erfolgt schiffsunabhängig mit einem separaten Kompressor). 4 - Verteilerhähne (PP, PTFE), Zuleitungen zu weiteren Probennahmestationen sind angedeutet. 5 - Haupt-Bypass mit vergrößertem Durchmesser. 6 - Reinluftwerkbenke zur Probennahme von kontaminationsgefährdeten Spurenstoffen. 7 - CTD-Einheit in einer Durchflußzelle. 8 - Autoanalyzer zur Nährstoffanalyse. 9 - Strommesser. 10 - Röhrenzentrifuge. 11 - Wasserzähler. x - Ablauf. (aus Schüßler & Kremling, 1993)

Das KPS wird vom fahrenden Schiff aus betrieben, wobei Meerwasser aus einer Tiefe von ca. 1.7m unterhalb des Kiels kontinuierlich zu verschiedenen Probennahmestationen an Deck gepumpt wird (Abb. 2). Das Pumpsystem kann auf fast jedem (Forschungs-) Schiff eingesetzt werden, vorausgesetzt, es ist ein hydrographischer Schacht vorhanden. Da nur die Montageplatte (zur Befestigung des Führungsschafte im Schacht) ein schiffsspezifisches Bauteil ist, ist das gesamte KPS leicht zu adaptieren.

Ein durch einen hohlen Edelstahlschaft ('Schnorchel') geführter Schlauch wird samt des Schaftes im hydrographischen Schacht des Schiffes abgesenkt (Abb. 2). Die mechanische Beanspruchung des Schnorchels durch Reibungskräfte im Wasser wird durch Fairings (PE) stark vermindert (Abb. 2). Innerhalb des gesamten KPS wird HDPE-Schlauch verwendet (14mm i.D.). Die Verweilzeit des Wassers beträgt bei einem internen Volumen von  $5\text{-}8 \text{ dm}^3$  (Pumpe und Leitungen) etwa 15-25 Sekunden. Das System wird durch eine druckluftgetriebene Doppelmembranpumpe mit Wasser versorgt (Depa, Modell DL40-PP-TTT). Der maximale Druck, dem eine Wasserprobe ausgesetzt werden kann, wird durch den anliegenden Betriebsdruck der Pumpe bestimmt (6 bar). Dieser Wert kann nur eine Obergrenze sein, da das System durch Bypassleitungen (Abb. 2) gegen die Umgebung offen ist. Ein wesentliches Merkmal der zerlegbaren Pumpe besteht in der vollständigen Trennung von Antriebs- und Förderteil, wodurch bei gründlicher Reinigung der wasserberührten Bauteile Kontamination der Proben verhindert wird. Der unmittelbar an die Pumpe angeschlossene Pulsationsdämpfer besteht aus einer dickwandigen PTFE-Flasche (1000ml, Bohlender); dieses Puffervolumen ist auch bei großen Volumenströmen ausreichend. Im Anschluß folgt ein aus Kugelhähnen (Frank) aufgebauter Verteiler, über den die einzelnen Probennahmestationen mit Wasser versorgt werden. Im Prinzip können alle für Durchflußmessungen geeigneten Instrumente an das KPS angeschlossen werden. Vor jedem Einsatz wurden alle meerwasser-berührten Teile einer intensiven Reinigung unterzogen (s.o.). Die Montage vieler Teile (z.B. der Pumpe) wurde im Reinluftlabor an Land durchgeführt. Nach der Installation an Bord wurde das System einige Stunden mit Meerwasser gespült (zu Details s. Schüßler & Kremling, 1993).

### Probennahme-Techniken für spezielle Parameter

Die Probennahme für gelöste Spurenelemente erfolgt unter einer mit einem PTFE-Dreiwegehahn versehenen Cleanbench (Abb.2), deren Zuleitungen ständig mit Meerwasser gespült werden (ca. 5 dm<sup>3</sup>/min). Proben wurden durch Umleiten des Stromes in die Cleanbench gewonnen, die mit einer Filterhalterung (Polycarbonat, Sartorius) zur Druckfiltration (N<sub>2</sub>, 5.9, Messer-Griesheim) über 47mm-Membranfilter (0.4 µm, Nuclepore) ausgerüstet ist.



**Abb.3:** Der Einlaßkopf (vergrößerter Ausschnitt, schematisch) ermöglicht die Probennahme von unkontaminiertem Meerwasser (nur gereinigte Kunststoffbauteile). Probennahmetiefen (typisch 5-7m) ergeben sich aus der Addition von Schaftlänge (ca. 1.7m) und Schiffstiefgang. 1 - PTFE-Siebkappe mit PE-Schrauben. 2 - trichterförmiger Siebkappen-Adapter (PTFE). 3 - Verbindungsblock (PTFE). 4 - HDPE-Schlaucholive. 5 - unteres Ende des Hohlshaftes mit Edelstahlbolzen. 6 - Saugleitung (HDPE) im Inneren des Schaftes. (aus Schüßler & Kremling, 1993)

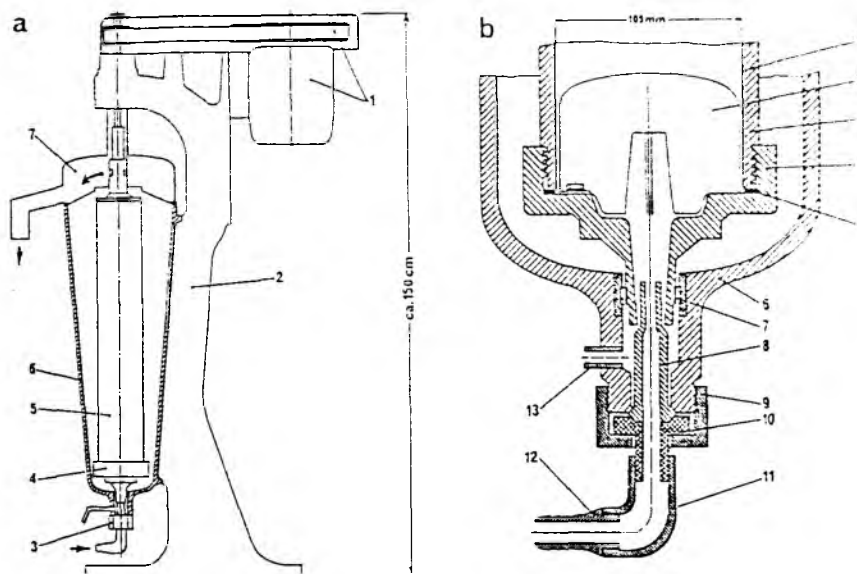
Zur kontinuierlichen Bestimmung von Nährstoffen und Salzgehalt können beispielsweise ein Autoanalyzer in Verbindung mit einer normalen CTD-Sonde an das System angeschlossen werden, die für den on-line-Betrieb umgerüstet wurden. In ähnlicher Weise wurden Proben organischer Spurenstoffe gewonnen (vgl. Schulz-Bull et al., 1991). Einzelproben für beliebige Meßparameter können entweder unter einer der Reinluftwerkbänke oder am Ende der jeweiligen Spulleitungen erhalten werden. (Zu weiteren Details vgl. Schüßler & Kremling, 1993.)

#### 2.4.3 Anreicherung von SPM durch Zentrifugation

Eine weitere Leitung führt vom Verteiler zu einer hochtourigen Durchlaufzentrifuge (Padberg; Modell Z61 mit modifiziertem Einlaßsystem, Abb.4), mit der suspendiertes partikuläres Material angereichert wird. Ein wesentlicher Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten technischen Entwicklungen betraf die Installation und die Optimierung dieses Gerätes für seinen Einsatz unter Hochseebedingungen.

Die Zentrifuge (Standgerät ohne kardanische Aufhängung) arbeitet während eines Probennahmeintervalls kontinuierlich, die abgeschiedenen Partikel werden danach entnommen und zur Lagerung vorbereitet (s.u.). Alle wasserberührten Bauteile der Zentrifuge sind aus chemisch resistenten Werkstoffen gefertigt (HDPE, PTFE, PP, Titan). Je SPM-Probe wurden 5-12 m<sup>3</sup> Meerwasser zentrifugiert. Die um ihre vertikale Achse rotierende Trennkammer ('Zylinder' aus Edelstahl mit Schraubendeckel aus Titan) erzeugt eine Rotationsbeschleunigung von 18000xg. Eine Ti-Düse im Deckel dient als Probeneinlaß (Abb.4b). Während des Betriebs wird Meerwasser durch den Pumpendruck (vertikal aufsteigend) durch

den Zylinder gefördert; die SPM-Proben werden dabei auf einer gereinigten PTFE-Folie (73x34 cm, 0,5-1 mm dick, Bohlender) abgeschieden. Die Partikel werden meist schon in der unteren Hälfte der Folie abgeschieden, was darauf hindeutet, daß kein Durchbruch vorliegt (diese Indikation konnte durch Filtrationsexperimente verifiziert werden, s.u.). Der Zylinder wird nach jedem Lauf der Zentrifuge ausgebaut; unter einer Cleanbench wird die PTFE-Folie vorsichtig entnommen. Die SPM-Probe wird m.H. von PTFE-Spateln in vorgewogene Behälter (s.u.) aus PP (Brand) überführt und bis zur chemischen Analyse eingefroren (vgl. Schüßler & Kremling, 1993).



**Abb.4: a) Querschnitt der Zentrifuge.** die Fließrichtung wird durch Pfeile angezeigt. 1 - Motor und Riemenscheibe. 2 - Zentrifugenkörper. 3 - Probeneinlaßsystem (vgl. Abb.4b). 4 - Zylinderdeckel (Ti). 5 - Trennkammer ('Zylinder', Edelstahl, 732 mm x 105 mm i.D.), die Innenwandung wird mit einer PTFE-Folie belegt. 6 - Zylindergehäuse. 7 - Wasser-Überlauf und Gehäuseverschluß (Edelstahl).

**b) Probeneinlaßsystem:** 1 - PTFE-Folie. 2 - Impeller. 3 - Zylinder. 4 - Zylinderdeckel. 5 - PTFE-Dichtung. 6 - Zylindergehäuse. 7 - Bronzelager. 8 - Titandüse. 9 - Überwurfmutter (Ti). 10 - Flanschanschluß (Ti). 11 - Kniestück (PP). 12 - Schlaucholive (PE). 13 - Wasserauslaß. (Zeichnungen mit Genehmigung des Herstellers, aus Schüßler & Kremling, 1993)

In den SPM-Proben verbleibt stets ein kleiner Rest an Meerwasser (0,5-5 ml) samt der darin gelösten Bestandteile, die nach der Trocknung zurückbleiben. Die partikulären Gehalte einiger SE können dadurch verfälscht werden. Diese Störung macht sich im wesentlichen für die chemischen Hauptbestandteile bemerkbar (Ca, Mg, Sr, Na, K), sie kann jedoch durch ein normatives Verfahren kompensiert werden. Der Trocknungsverlust wurde der verdampften Menge an reinem Wasser zugeschrieben. Bei bekanntem Salzgehalt des extrahierten Meerwassers können die entsprechenden Mengen der betreffenden SE berechnet und bei der Datenauswertung als Blindwerte behandelt werden. Bei anderen SE sind die relativen Fehler durch Meerwasserreste in den Partikelproben sehr klein, da im Verhältnis zu den partikulär angereicherten SE-Mengen die Beiträge aus der gelösten Phase nur sehr gering sind. Eine konservative Abschätzung ergibt Fehler von  $\leq 0,4\%$  für die ungünstigste Kombination folgender, angenommener Werte für ein bestimmtes SE: gelöste Konzentration  $10\text{-}100\text{ nmol/dm}^3$ , Restvolumen Meerwasser in der Probe 2-20 ml, partikulärer Gehalt  $1\text{-}10\text{ }\mu\text{mol/g}$ , Netto-Trockenmasse der Probe 500 mg. Dies liegt deutlich unterhalb der Unsicherheiten bei den spektroskopischen SE-Bestimmungen und

kann in der Regel vernachlässigt werden.

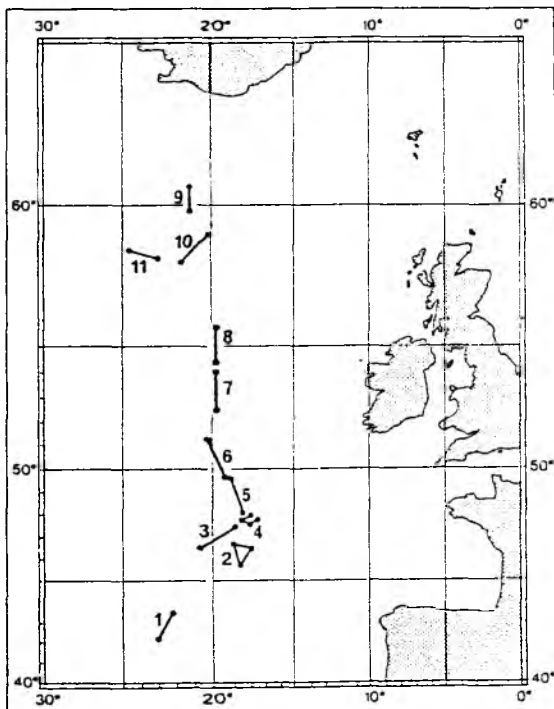
Das Zentrifugat tritt am oberen Ende des Zylinders aus und fließt über einen Wasserzähler in ein Speigatt (Abb.2,4), hier ist eine Probennahme im Zentrifugat möglich. Ebenfalls in die Leitung integriert ist ein Durchflußmesser (Rota). In Abhängigkeit vom jeweiligen Schiff kann die Zentrifuge bei Windstärken bis zu 8 Bft. eingesetzt werden, die anderen Komponenten des Pump-Systems können unabhängig von den äußeren Bedingungen betrieben werden.

### Praktische Aspekte zur Anwendung des KPS

Das Kieler Pump-System kann große Volumina an Meerwasser vom fahrenden Schiff aus zur Verfügung stellen und ermöglicht hohe Anreicherungen von gelösten und partikulären Spurenstoffen innerhalb kurzer Zeit. Multiparameter-Analysen können sich so auf einheitliche Proben stützen; dieses ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber anderen Verfahren. Das KPS kann simultan Meerwasser für eine Vielzahl von Analysenparametern liefern, eine wichtige Voraussetzung z.B. für Interkalibrations- und Monitoring-Studien. Partikuläre und gelöste Proben können gleichzeitig gewonnen werden. Der modulare Aufbau des KPS ist speziell auf eine leichte Anpassung des Systems an die besonderen Anforderungen unterschiedlicher Nutzer ausgelegt. Das im Rahmen der vorgelegten Arbeit entwickelte Kieler Pump-System ist ein vielfältig einsetzbares 'multi-user'-System, welches günstige Voraussetzungen für interdisziplinäre Untersuchungen bietet.

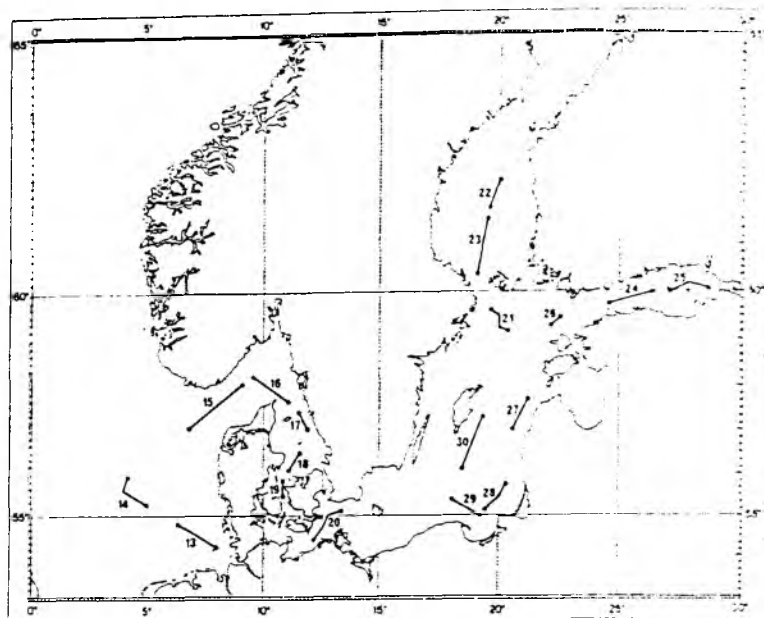
#### 2.4.4 Durchgeführte Oberflächen-Schnitte mit dem KPS

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Daten von zwei KPS-Schnitten im NO-Atlantik und aus Nord- und Ostsee vorgestellt. Der Atlantikschnitt (Meteor Reise 10/2, Mai/Juni 1989) erstreckt sich in



**Abb.5: KPS-Oberflächenschnitt im NO-Atlantik** (Meteor-Reise 10/2, Mai/Juni 1989). Dargestellt sind die Trajektorien der Zentrifugenproben mit den zugehörigen, fortlaufenden Probennummern.

S-N-Richtung etwa entlang 20°W von 43-60°N (Abb.5) und wurde im Rahmen der JGOFS 'Pilot Study' durchgeführt. Die Reise durch Nord- und Ostsee fand im November 1989 statt (Poseidon 165; Abb.6). Während dieser Reisen wurden 11 bzw. 18 Zentrifugenproben sowie begleitende Proben für andere Parameter genommen (s.3.1).



**Abb.6:** KPS-Oberflächenschnitt durch Nord- und Ostsee (Poseidon-Reise 165, November 1989). Dargestellt sind die Trajektorien der Zentrifugenproben mit den zugehörigen, fortlaufenden Probennummern.

#### 2.4.5 Probennahme mit Wasserschöpfern

Es wurden gereinigte 30-dm<sup>3</sup>-GoFlo-Schöpfer aus PVC eingesetzt (General Oceanics). Diese wurden unmittelbar vor dem Einsatz auf See aus ihrer PE-Verpackung entnommen und an einem kunststoffummantelten Draht gefahren (ø 6 mm). Das Wasser wurde unter leichtem Stickstoffüberdruck über eine PE-Leitung unter einer Cleanbench in einen Polycarbonat-Filterhalter gegeben (Sartorius).

#### 2.4.6 Filtriertes SPM und Proben für gelöste SE

Die Meerwasserprobe (aus Schöpfern oder aus dem KPS) wurde unter Reinluftbedingungen in einen Polycarbonat-Filterhalter gegeben (Sartorius). Die Filtration erfolgt über die o.g. Membranfilter (0.4 µm) unter Stickstoffüberdruck. Alle Proben für gelöste SE wurden filtriert. Die Filtrate wurden mit konz. HNO<sub>3</sub> (dest.) auf pH ≈ 1.8 eingestellt, in PE-Tüten verpackt und bis zur Analyse an Land in Quarz- oder LDPE-Flaschen im Dunkeln gelagert. Evtl. benötigte Filter wurden in Polycarbonat-Petrischalen gegeben, in PE-Tüten verpackt und bei -18°C eingefroren. Zur gravimetrischen Bestimmung der SPM-Konzentration wurden die Filter unter einer Cleanbench bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Elektrowaage Mettler AE153); die Unsicherheit der Wägung beträgt ca. ± 14 µg (1\*σ, n ≥ 20 für jew. 15 willkürlich ausgewählte, SPM-beladene Filter und 20 Blankfilter).

## 2.4.7 Probennahme mit der Sinkstofffalle

Für das Sinkstoffallenexperiment wurde eine frei driftende 'Kieler Sinkstoff-Falle' (Typ IfM) mit Mehrfachprobenwechsler (Probenteller mit 18 Positionen) eingesetzt. Die Sammelgefäße bestehen aus FEP-Flaschen mit einem PTFE-Adapter (Gesamtvolumen 350 ml) zum Anschluß am Probenwechsler. Der konische Trichter der Falle (Innenwinkel ca. 37°) wurde ebenso wie die Sammelgefäße samt Probenteller vorgereinigt und mit PE-Folie verpackt, letztere wurde erst unmittelbar vor dem Ausbringen entfernt.

Meerwasser (S = 35) wurde mit NaCl auf einen Salzgehalt von ca. 43.5 eingestellt, die Lösung wurde mit boraxgepuffertem Formalin versetzt (beide Chemikalien suprapur, Merck; über Chelex 100 gereinigt, BioRad, Endkonzentration 1% w/w). Diese Mischung wurde als Matrix in 14 Probenflaschen vorgelegt; Probe 12 und die Blindprobe 17 wurden mit S = 35 ausgebracht. Zusätzlich wurden die Proben 11 und 12 sowie die beiden Blindproben mit Na-22 als Tracer versetzt.

Die Falle wurde am 9. Mai 1988 in 150 m Tiefe ausgebracht (Meteor 6-7/2) und am 6. August 1988 wieder geborgen (Poseiden 149). Der Probennahmezeitraum begann am 20. Mai (Intervalle und satellitengeortete Trajektorie: Tab. 1 und Abb. 10), insgesamt wurden 14 Proben (Nr. 1 bis 14) gewonnen sowie zwei im Probenteller montierte Blindwertproben, die nicht unter den Trichter gelangten (Nr. 16, 17). Die Proben wurden nach der Aufnahme der Falle mit PTFE-Deckeln verschlossen und bis zur Aufarbeitung im IfM Kiel im Kühlschrank gelagert (4 °C).

**Tab. 1: Driftende Sinkstofffalle im NO-Atlantik (9.5.-5.8.89).** Programmierung des Mehrfachprobenwechslers in der driftenden Sinkstofffalle (Wechsel jeweils um 0600 UTC) sowie zusätzliche Daten. Tag: Expositionszeit der Proben, DG: mittlere Driftergeschwindigkeit in cm/s (bei Probe Nr. 14 gehen nur 5 Tage in die Mittelung ein, keine weiteren Argos-Daten vorhanden), WR: gemittelte Windrichtung, WG: gemittelte Windgeschwindigkeit in kn (Daten aus: Seewetteramt, 1990), Typ: Art der Proben, Leerpositionen 0 und 15 entsprechen Auslegung bzw. Bergung der Falle. Medium: Beschickung der Probengefäße zus. zum vorgelegten, filtrierten Meerwasser, Bemerkungen: "Spike" Zusatz von <sup>22</sup>Na als Tracer.

Probe	Zeitraum	Tag	DG	WR	WG	Typ	Medium		Bemerkungen
0	9.5. - 20.5.	11	-	-	-	leer	-	-	Fieren u. Spülzeit
1	20.5. - 24.5.	4	29.2	SE+W	19	Probe	S=43.5	1% HCHO	-
2	24.5. - 28.5.	4	12.0	W	22	dto.	dto.	dto.	-
3	28.5. - 1.6.	4	10.8	W	24	dto.	dto.	dto.	-
4	1.6. - 5.6.	4	19.4	SW+NE	17	dto.	dto.	dto.	-
5	5.6. - 9.6.	4	9.3	NE	15	dto.	dto.	dto.	-
6	9.6. - 13.6.	4	17.1	NE	17	dto.	dto.	dto.	-
7	13.6. - 17.6.	4	14.4	NE	8	dto.	dto.	dto.	-
8	17.6. - 21.6.	4	25.3	S	10	dto.	dto.	dto.	-
9	21.6. - 25.6.	4	31.0	E	10	dto.	dto.	dto.	-
10	25.6. - 3.7.	8	26.0	W	16	dto.	dto.	dto.	Spike
11	3.7. - 11.7.	8	22.0	SW	18	dto.	S=35	dto.	Spike
12	11.7. - 19.7.	8	20.9	SW	13	dto.	S=43.5	dto.	-
13	19.7. - 27.7.	8	12.1	SW	18	dto.	dto.	dto.	-
14	27.7. - 5.8.	9	19.1	SW	17	dto.	dto.	dto.	-
15	-	-	-	-	-	leer,	-	-	Hieven (6.9.89)
16	-	-	-	-	-	Blindwert	S=43.5	1% HCHO	Spike
17	-	-	-	-	-	Blindwert	S=35	dto.	Spike

Einige Proben (1, 2, 10-14) waren teilweise mit Schwämmen belastet (vornehmlich Salpen), deren manuelle Entfernung im Labor wegen ihrer Größe und der festen Konsistenz keine Schwierigkeiten bereitete. Während der Aufarbeitung wurden kleinere Partikel von den Schwämmen heruntergespült.

Einige der überstehenden Lösungen wiesen eine rötliche Färbung auf, deren Herkunft unbekannt ist. Möglicherweise wurde der Farbstoff (Carotenoid o.ä.?) aus den Schwimmern freigesetzt. Extraktionsversuche mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln scheiterten jedoch.

Die Proben wurden über ein Sieb fraktioniert (200  $\mu\text{m}$ ). Das Filtrat wurde auf gereinigte, vorgewogene Nucleopore-Filter (0.4  $\mu\text{m}$ ) gegeben, vorsichtig abgesaugt und im Exsikkator bei mäßigem Unterdruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. An Aliquoten der Filtrationsrückstände wurden POC- und PON-Messungen durchgeführt. Vor dem Druckaufschluß (s.u.) wurden die Partikelp Proben je zweimal mit Chloroform und dann je zweimal mit konz.  $\text{HNO}_3$  vorsichtig abgeraucht, um die organische Matrix weitestgehend abzutrennen. Die Bestimmung der SE-Gehalte erfolgte nach Standardaufschlüssen mittels ICP-AES (s.u.).

Die gelösten SE-Konzentrationen der Probenüberstände wurden durch direkte Messung mittels ICP-AES bestimmt (evtl. nach Verdünnung). Im Fall niedriger Konzentrationen wurden diese stets durch Flüssig/Flüssig-Extraktion mit nachfolgender GF-AAS separat kontrolliert (Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn; nach Danielsson et al., 1978). Die nach dem Feldversuch verbliebenen Aktivitäten des Na-22-Tracers wurden im Scintillationszähler gemessen (Bruker).

Untersuchungen des Partikelflusses können durch verschiedene Fehlermöglichkeiten beeinflusst werden (die Unsicherheiten der chemischen Analytik bleiben davon unberührt, s.u.). Eine mögliche Störung liegt in der Technik der Probennahme, d.h. der Sammel-Effektivität der eingesetzten Sinkstoffalle. Die Falle könnte infolge einer hydromechanischen Störung der Fallenumgebung durch das Instrument selbst den Partikelfluß nicht korrekt abbilden (vgl. z.B. Baker et al., 1988; Gust et al., 1992; Honjo et al., 1992). Das kann sowohl zu überhöhten als auch zu zu kleinen Materialflüssen führen (ibid.). Diese mögliche Beeinträchtigung kann für das vorliegende Experiment nicht quantifiziert werden. Grundsätzlich sind trichterförmige Sinkstoffallen gut einsetzbar, wie aus vergleichenden Untersuchungen mit Fallen verschiedener Bauarten hervorgeht (Honjo et al., 1992). So besteht trotz aller Kritik kein Zweifel daran, daß Sinkstoffallen das derzeit beste verfügbare Mittel sind, um Partikelflüsse in der Wassersäule zu messen (ibid.).

Weiterhin können SE, die aus den gesammelten Partikeln freigesetzt werden, die Probengefäße durch turbulente/diffusive (während der jew. Sammelzeiten) oder diffusive Prozesse (während der übrigen Zeiten) verlassen. Da die Falle mit einem Grid ('aspect ratio' von ca. 8) ausgestattet war, wird ein turbulenter Austausch mit der Umgebung als vernachlässigbar betrachtet. Im Vergleich mit oberflächennahen Materialflüssen, die aus Th-Daten berechnet wurden, können Differenzen zu den tatsächlich beobachteten Flüssen auftreten (Buesseler, 1991). Eine derartige Bewertung des Fangverhaltens der driftenden Falle war hier leider nicht möglich, da für die Th-Messungen nicht genügend Material verfügbar war.

Hinweise auf evtl. diffusive Verluste gelöster SE aus den überstehenden Lösungen der Probengefäße ergeben sich aus den Messungen des zugesetzten Na-Spikes (vgl. Tab.2) und aus Laborexperimenten (Diffusion in die Gefäße hinein kann wegen der bestehenden Gradienten ausgeschlossen werden).

**Tab.2: Driftende Sinkstoffalle in NO-Atlantik.** Meßergebnisse des den Fallenproben zugesetzten Na-Spikes. Verbliebene Aktivitäten nach Beendigung des Feldexperimentes in Prozent der ursprünglich eingesetzten Menge (zerfallskorrigiert, relative Fehler etwa  $\pm 18\%$ ). Untersuchte Proben: Nr.11 und 12 (reguläre Proben), Nr. 16 und 17 (Blanks, vgl. Kap.2.4.6).

Probe	Rest-Aktivität	S	Blank	Rest-Aktivität	S
	[ % ]	[psu]		[ % ]	[psu]
11	4.6	43.5	16	76.4	43.5
12	7.2	35.0	17	90.1	35.0



Die Meßergebnisse zeigen, daß während der Expositionszeit der Gefäße ein Austausch mit der Umgebung stattfand. Während der Sammelzeit einer bestimmten Probe ist der Inhalt des Probengefäßes im Kontakt mit dem Meerwasser im Fallentrichter; aufgrund der Gradienten sind Austauschprozesse deshalb nicht erstaunlich. Die in den Proben verbliebenen Mengen des Spikes können den Umfang dieses Austausches jedoch überschätzen, da auch für den Spike ein Gradient bezüglich der Umgebung besteht (diffusiver Isotopenaustausch infolge der verschwindenden  $^{22}\text{Na}$ -Konzentrationen im umgebenden Meerwasser). Der gradientengetriebene Austausch mit der Umgebung scheint im wesentlichen jedoch auf die Expositionszeit beschränkt zu sein, nach den Sammelintervallen (Probengefäße in 'Lagerungsposition') findet nur geringer Austausch statt (s. Tab.2, rechts; die Blanks gelangten nicht unter den Trichter). Die Werte in Tab.2 deuten auch darauf hin, daß ein höherer Salzgehalt die Diffusion aus den Probengefäßen heraus fördern kann. Dieselben Resultate ergaben sich aus einem Drucktankexperiment mit einem baugleichen Probenwechsler. Hier wurden bei verschiedenen Drucken ausschließlich Blankproben untersucht (Gesamtdauer 52 Tage). Es zeigt sich, daß jede Art von Salzgehaltsgradienten gegen die Umgebung (Zusätze von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaN}_3$ , aqua dest.) den diffusiven Austausch mit der Fallenumgebung fördert. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn keine Salzgehaltsunterschiede gegenüber dem umgebenden Meerwasser bestanden (Wiederfindungen ca.  $90 \pm 9\%$ ,  $n = 3$ ; vgl. auch Peterson & Dam, 1990). Dieses Ergebnis ist invariant gegen Formaldehydzusätze. Wird der Salzgehalt in den Probengefäßen durch Zugabe von  $\text{NaCl}$  erhöht, liegt die Wiederfindung des Spikes bei  $\approx 82 \pm 8\%$  (Daten aus dem Tankexperiment bei einem Salzgehalt von 40 psu).

Aus diesen Überlegungen wird gefolgert, daß die Probengefäße der Sinkstoffalle eine hohe Dichtigkeit gegenüber der Umgebung aufweisen. Dies ist eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu vielfach eingesetzten, offenen Fallentypen (z.B. Knauer et al., 1979). Wegen des evtl. vorhandenen diffusiven Austausches der Fallenüberstände mit der Umgebung sind die in dieser Arbeit präsentierten SE-Flüsse als untere Grenzen für die SE-Transporte in 150 m Tiefe zu betrachten; ggfs. erforderliche Korrekturen liegen jedoch nur in der Größenordnung von 10%, wie aus den Spike-Wiederfindungen im Labor- und im Feldexperiment hervorgeht.

#### 2.4.8 Berechnung der Hauptkomponenten

Für das vorgestellte Driftfallen-Experiment wurden die Hauptkomponenten des Vertikalfusses aus den chemischen Meßdaten berechnet (Restpartikel plus gelöste Phase). Die Berücksichtigung der gelösten Phase ist ein wichtiger Unterschied zu den meisten anderen Untersuchungen. Bei der Bestimmung der Hauptkomponenten werden in der Literatur keine einheitlichen Methoden angewendet (z.B. Hurd & Spencer, 1991), dies gilt sowohl für Probennahme und -aufarbeitung als auch für Umrechnungen (wie z.B. für C- oder Si-Konversionen). Deshalb werden die hier eingesetzten Berechnungsmethoden kurz skizziert.

Die Berechnung der lithogenen Flußanteile stützt sich auf die weiter unten diskutierte Ti-Normalisierung, d.h. für lithogenes Material wird ein mittlerer Ti-Gehalt von  $119 \mu\text{mol g}^{-1}$  angenommen (entspr. durchschnittlicher Erdkruste; Taylor, 1964).

Der biogene Carbonatfluß errechnet sich stöchiometrisch aus den nicht-terrigenen Ca- und Mg-Flüssen als  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ . Zwar variieren die Anteile von Ca und Mg in der Erdkruste beträchtlich (Turekian & Wedepohl, 1961), die resultierende Unsicherheit für biogenen Carbonatflüsse ist aber vernachlässigbar klein, da die lithogenen Anteile von Ca und Mg an ihren Gesamtflüssen bei nur  $< 0.2\%$  bzw.  $< 1.1\%$  liegen.

Die elementchemische Abschätzung von Carbonatflüssen kann nicht als Standardverfahren in marinen

Partikeluntersuchungen bezeichnet werden; oft wurden die nach einer (Salz-) Säurebehandlung bestimmten Gewichtsverluste der Partikelproben mit dem biogenen Carbonatanteil gleichgesetzt. Eigene Untersuchungen an SPM- und Sinkstoffproben zeigten jedoch, daß die Ca- und Mg-Mengen in den Säureextrakten (berechnet als Carbonate), die Gewichtsverluste bei der Säurebehandlung nur zu etwa 60-70% zu erklären vermochten (unveröff.).

Der biogene Silikat-Fluß ('Opal') errechnet sich aus dem nicht-lithogenen Anteil des Si-Flusses mit einem Opal/Si-Massenverhältnis von 2.61 (VanBennekom & VanDerGaast, 1976). Die POC-Daten dieses Experimentes repräsentieren nur die nach der Bergung in den Probengefäßen der Falle verbliebenen Partikel (s.4.2). Da der durch Abbauprozesse in den Fallenproben freigesetzte, organische Kohlenstoff in Lösung nicht richtig analysiert werden kann (C-haltiges Konservierungsmittel, s.a. weiter unten), wird hier stattdessen versucht, den gesamten Fluß von organischem Material (OM) durch eine geeignete Parameterisierung des  $C_{org}$ -Abbaus abzuschätzen (unter Annahme konstanter C/P-Verhältnisse in den sinkenden Partikeln; s.5.3.1). Zur Konversion von Gesamt- $C_{org}$  zu OM wurde mit dem Faktor 2 multipliziert (entspr. einem 50%igen Kohlenstoff-Gehalt in organischem Material; Sackett, 1978). - Dieser Faktor liefert vermutlich nur einen unteren Grenzwert für OM-Anteile, da die stöchiometrischen Konversionsfaktoren nach Redfield et al. (1963) bzw. mit dem von Peng & Broecker (1987) aktualisierten C-P-Verhältnis jeweils etwa 2.8 betragen. -

## 2.5 Analytische Verfahren

Bei der Untersuchung von SE an marinen Partikelproben sind aufwendige Voruntersuchungen erforderlich, um das verwendete Analysenverfahren an die jeweilige Matrix anzupassen. Da es sich um spezielle Verfahren handelt, können diese nicht verallgemeinert werden, sondern müssen für jede (chemisch-analytische) Problemstellung neu ermittelt werden. Eine weitere Komplikation resultiert aus der allgegenwärtigen Kontaminationsgefahr für die Proben. Deswegen nehmen Verfahrensentwicklung und Blindwertüberprüfungen bei SE-Untersuchungen immer einen großen Teil der Meßkapazitäten in Anspruch. Zur instrumentellen Bestimmung von SE wurden drei Verfahren eingesetzt. Die Bestimmung von partikulären SE-Gehalten erfolgte durch Atom-Emissions-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES, ICP-MS), wobei die Partikelproben zuvor aufgeschlossen werden müssen. Gelöste SE wurden, je nach ihren Konzentrationen in den zu untersuchenden Lösungen, ebenfalls m.H. der ICP-AES (Fallenüberstände) oder nach extraktiver Anreicherung durch Atomabsorptions-Spektroskopie in der Graphitrohrtechnik analysiert (GF-AAS).

### 2.5.1 Aufarbeitung von gelösten Proben

Die Analyse gelöster SE erfolgte teilweise durch direkte Messung mittels ICP-AES (Fallenüberstände), ansonsten durch extraktive Anreicherung und nachfolgender GF-AAS. Bei letzterem Verfahren wurden die SE in citrat-gepufferter Lösung durch Zugabe eines geeigneten Chelatbildners (APDC/ DDDC-Addukt) als Komplexe in ein organisches, hoch hydrophobes Lösungsmittel überführt (Freon 113). Aus den nahezu salzfreien organischen Extrakten wurden die SE durch Säurezugabe (zur Zerstörung der Metallchelate) in eine wäßrige Phase definierter Zusammensetzung überführt. Anschließend wurde diese Lösung zur Trockene eingedampft, in einem bekannten Volumen verdünnter Säure aufgenommen und der AAS zugeführt. Die so erreichbaren Anreicherungsfaktoren liegen üblicherweise im Bereich von 50-500 (vgl. Bruland et al., 1979; Danielsson et al., 1978; Grasshoff et al., 1983).

Die Effektivität der Extraktion wurde an bereits behandelten Proben bestimmt. Der wäßrige Rückstand

der oben beschriebenen Extraktion wurde erneut mit den Reagenzien und Freon versetzt und wie zuvor behandelt. Die so erhaltenen Prozedur-Blindwerte umfassen auch die Reagenzienblindwerte. Die Gesamtblindwerte lagen stets unterhalb von 10% des geringsten Probensignals. Die Blindwerte resultierten hauptsächlich aus der Prozedur (u.a. Memoryeffekte der Schütteltrichter), da die Reagenzien in der Regel blindwertfrei waren. Die Reproduzierbarkeit der Blindwerte betrug  $\leq 14\%$ . Die Effektivität des Extraktionsverfahrens ist hoch ( $96 \pm 5\%$ ), die zertifizierten Konzentrationen des mituntersuchten Referenzmaterials NASS-2 konnten reproduziert werden.

### 2.5.2 Aufschlußverfahren

Die SE in den Partikelproben müssen i. a. vor ihrer instrumentellen Quantifizierung durch einen Aufschluß in die gelöste Form gebracht werden (Ausnahmen bilden Festkörperv Verfahren wie z.B. die Röntgenfluoreszenz oder die Neutronenaktivierungsanalyse). Zur Untersuchung von SE in biogenen Matrices steht eine Reihe von Aufschlußmethoden zur Verfügung (z.B. Hochdruckveraschung, Druckaufschluß, Flüssig-Aufschluß in offenen Gefäßen, Schmelzaufschluß; Knapp, 1985). Ähnlich vielfältig sind die verwendeten Aufschlußmittel (Säuren, Laugen, Salze, Sauerstoff, Fluor, u.a.) und Energieträger (thermisch, induktiv, chemisch, elektrisch).

Marine Partikel enthalten neben überwiegend biogenem Material auch lithogene Anteile, meist silikatische Minerale. Da in dieser Arbeit die Gesamtgehalte von SE in den Partikelproben bestimmt werden sollten, sind für die quantitativen Aufschlüsse drastische Bedingungen erforderlich, um auch die mineralisch gebundenen SE freizusetzen. Aus Gründen einer günstigen Kontaminationskontrolle sowie leichter Handhabung wurde hier der Säuredruckaufschluß eingesetzt.

Als Medien kommen hauptsächlich anorganische Säuren bzw. deren Gemische in Betracht. Anhand von Reihenuntersuchungen an einem zertifizierten Standardsediment (BCSS-1) mit zahlreichen Säuren und Säuregemischen wurde ein Routineverfahren ermittelt. Es wurde ein stets frisch zu bereitlebendes Gemisch aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  und  $\text{HClO}_4$  verwendet (1 + 3 + 3). Die Aufschlußbomben aus PTFE (Acas, Typ PDF-6) wurden mit bis zu 500 mg der trockenen Probe beschickt, mit maximal 9 ml des Säuregemisches versetzt, mechanisch verschlossen und für 12 Stunden bei  $160^\circ\text{C}$  im Trockenschrank belassen. Dieser Zeitraum umfaßt auch die Aufheizzeit von ca. 2 Stunden. Nach dem Abkühlen wurden die Proben unter einer Absaugglocke bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft und in heißem Zustand mit 0.5-1 ml  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Durch sukzessive Zugabe von Wasser wurde das gewünschte Endvolumen eingestellt. Die so erhaltenen Lösungen in verdünnter  $\text{HNO}_3$  können direkt analysiert werden.

Diesem Verfahren wurden sowohl die reinen Partikelproben als auch das auf Polycarbonatfiltern abgeschiedene SPM unterworfen (letzteres nach einer Vorbehandlung, s.o.). Die Aufschlußgefäße wurden nach jedem Probendurchlauf mit  $\text{HNO}_3$ , aber ohne Substanzzugabe durch einen Blindaufschluß sowie durch Behandlung im Säurebad (s.o.) gereinigt.

Die Si-Gehalte wurden nach Soda-Schmelzaufschluß (vgl. Biltz & Biltz, 1965) durch ICP-AES bestimmt. Dazu wurden Aliquote der Partikelproben ( $\leq 10\text{mg}$ ) im Platintiegel mit ca. 150mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bedeckt, für etwa 8 min aufgeschmolzen und sofort nach dem Abschrecken des Tiegels (mit Stickstoffgas) mit Reinstwasser übergossen. Die Wiederfindung für den mitgemessenen Sedimentstandard BCSS-1 (60.2%  $\text{SiO}_2$ ) betrug  $98 \pm 5\%$  ( $n=3$ ). Spektrale Interferenzen wurden trotz der hohen Na-Konzentrationen nicht beobachtet, bei Signal/Rausch-Verhältnissen für die Gesamtprozedur von  $> 10^4$  betrug die analytische Reproduzierbarkeit 2.8%.

### 2.5.3 Plasma-Spektroskopie

Es wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt. Die Partikelgehalte der REE wurden durch ICP-MS, alle anderen SE mittels ICP-AES bestimmt.

Das verwendete ICP-AES-Instrument (Plasma 40 mit Probengeber AS-51, Perkin-Elmer) ist ein sequenziell arbeitendes Gerät (Cross-Flow-Zerstäuber mit peristaltischer Pumpe, ca. 1ml/min). Im Vergleich zu Simultan-Spektrometern wird zwar ein größeres Probenvolumen benötigt (ca. 10-14 ml für 10-20 zu analysierende Wellenlängen), die Anpassung von Geräteparametern kann jedoch für jede Wellenlänge einzeln vorgenommen werden. Da manche SE (z.B. Fe) sehr linienreiche Emissionsspektren aufweisen, müssen die elementspezifischen Wellenlängen samt der zugehörigen Einstellungen von Optik und Elektronik am Instrument in Vorversuchen bestimmt werden. Dabei ist neben der Linienidentifikation durch Vergleich von Einzel- mit Multi-SE-Standards besonders auf mögliche Interferenzen zu achten, die inbes. durch die in den Proben häufigeren SE verursacht werden. Diese zeitaufwendigen Vorstudien mit verschiedenen Konzentrations-Kombinationen der SE führten dazu, daß z.T. nicht die empfindlichste Linie eines SE verwendet werden konnte (z.B. Cr, Ni, P). Die in Tab.3 angegebenen Gerätekonfigurationen spiegeln also einen spezifischen Parametersatz wider, der für eine bestimmte Matrix und gleichzeitig für bestimmte mittlere Konzentrationsverhältnisse der Analyten untereinander optimiert wurde.

**Tab.3: Wellenlängen bei der Plasma-Emissions-Spektroskopie.** Obere und untere Untergrundkorrekturwerte, jeweils relativ zur Nominalwellenlänge. Sie wurden vor jeder Messung überprüft und ggfs. neu bestimmt (die Zahlen sind deshalb Richtwerte). Andere Geräteparameter wurden konstant gehalten (s. Block im unteren Teil).

Element	Wellenlänge [nm]	Untergrund- korrekturen [pm]	Beschl. Spannung [V]	Element	Wellenlänge [nm]	Untergrund- korrekturen [pm]	Beschl. Spannung [V]
Al	396.152	-60 65	600	Ni	231.604	-65 67	600
Ba	455.403	-42 27	600	P	214.914	-43 26	799
Ca	393.366	-82 61	400	Pb	220.353	-30 25	900
Cd	228.802	-59 63	600	Sc	361.384	-53 55	600
Co	238.892	-74 60	701	Si	251.611	-46 51	600
Cr	267.716	-73 33	600	Sr	407.771	-42 48	499
Cu	324.754	-48 29	600	Ti	334.941	-89 50	499
Fe	238.204	-91 43	450	V	292.402	-49 81	600
Hg	279.553	-77 40	351	Zn	213.856	-64 51	600
Mn	257.610	-56 36	600				

Spektrometer: PE Plasma40	Crossflow-Zerstäuber	Probengeber : PE AS-51
Leistung : 1.05 kW/40 MHz	Aerosol : 1.0 dm <sup>3</sup> /min	Probenzufuhr: 1 ml/min
Gas : Argon 4.8	Plasma : 14.5 dm <sup>3</sup> /min	Vorlaufzeit : min. 30"
Vordruck : 5.5 bar	Kühlung : 0.8 dm <sup>3</sup> /min	Spülzeit : 90"
Scanweite : full pm	Int.-Zeit : 340 ms	Kalibrierung: extern

Im Routinebetrieb wurden für jede Meßlösung bei allen programmierten Wellenlängen jeweils drei Einzelmessungen durchgeführt. Die so erhaltenen instrumentellen Reproduzierbarkeiten liegen bei < 8%. Höhere Werte deuten i.a. auf eine Dejustierung des Spektrometers hin, so daß in diesem Fall die Probenreihe abgebrochen und erst nach erneuter Optimierung des Systems fortgesetzt wurde. Die Mehrfachbestimmungen an SPM-Proben sowie Kontrolluntersuchungen mit zertifiziertem Referenzmaterial

(BCSS-1) ergaben Gesamtreproduzierbarkeiten für Aufschluß und ICP-AES-Messungen von  $\leq 10\%$  für die untersuchten SE ( $\leq 12\%$  bei P, basierend auf ca. 2700 Tripelmessungen je untersuchtem SE). Diese Unterschiede zwischen den einzelnen SE traten bei allen ICP-Messungen auf (Einzel- und Multi-SE-Standards sowie Proben). Die Genauigkeit der Gesamtprozedur wurde durch Aufschlüsse des Referenzmaterials BCSS-1 bestimmt, wobei die zertifizierten Werte für alle untersuchten SE reproduziert werden konnten.

Die REE in den Aufschlußlösungen wurden (s.o.) durch Quadrupol-Massenspektrometrie mit einem induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle bestimmt (ICP-MS; Gerät des Geologisch-Paläontologischen Institut der Univ.Kiel; vgl. z.B. Gray, 1989). Das Instrument (VG Plasma Quad PQ1, 1.35kW/27MHz, DeGalan-Zerstäuber bei 1 ml/min Probenezufuhr) ähnelt dem ICP-AES-Gerät, die Detektion erfolgt über einen Quadrupol-Massenfilter (VG 12-12S, Auflösung 0.8 m/z bei 10% Peakhöhe) im Bereich 49-255 amu durch einen Vielkanalanalysator (Galileo 4870, Pulsbetrieb, Integrationszeit 160  $\mu$ s mit 3 Zyklen je Probe). Die Kalibrierung erfolgte durch externe REE-Standards sowie durch interne In- und Rh-Standards (vgl. Garbe-Schönberg, im Druck). Die zertifizierten REE-Gehalte der Referenzsedimente BCSS-1 und MAG-1 konnten reproduziert werden (n=7 bzw. n=5, Wiederfindungen für alle REE 96-101%). Diese Genauigkeiten gelten für die Kombination von Aufschluß und massenspektrometrischer Analyse. Die Reproduzierbarkeiten für das Gesamtverfahren sind für alle REE besser als 15% (4 Doppel- und 2 Dreifachbestimmungen an den Referenzen und Doppelbestimmungen der Atlantikproben). Die Signal/Rausch-Verhältnisse sind  $\geq 10$  (ex def. Grenze der Quantifizierbarkeit), nur für den Lu-Gehalt einer Atlantikprobe liegt dieser Wert bei 8. Isobare Interferenzen wurden bei den Referenzen nur für  $^{157}\text{Gd}$  beobachtet ( $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OII}]^+$ ) und konnten korrigiert werden (Tab.4). In den Meßlösungen einiger Atlantikproben lagen vergleichsweise hohen Ba-Konzentrationen vor ( $> 500$  ppt). Die daraus resultierenden Interferenzen für  $^{153}\text{Eu}$  ( $^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}]^+$ ,  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}]^+$ ) konnten nicht eindeutig quantifiziert werden, so daß die Eu-Gehalte dieser Proben hier nicht präsentiert werden.

**Tab.4: Massenspektrometrische Analyse der Seltenen Erden.** Zu Isotopenauswahl, Interferenzen und Quantifizierung siehe Garbe-Schönberg (im Druck).

REE	m/z	Häufigkeit [%]	REE	m/z	Häufigkeit [%]
La	139	99.91	Tb	159	100
Ce	140	88.48	Dy	163	24.97
Pr	141	100	Ho	165	100
Nd	146	17.26	Er	166	33.41
Sm	147	15.07	Tm	169	100
Eu	153	52.33	Yb	172	21.82
Gd*	157	15.68	Lu	175	97.4

\* auf Interferenz durch  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}]^+$  korrigiert ( $\leq 0.4\%$ )

## 2.5.4 Atom-Absorptions-Spektroskopie

Das eingesetzte Gerät (Modell 5000 mit HGA-500 und AS40-Probengeber, Perkin-Elmer) mit elektrothermischer Atomisierung wurde mit Zeeman-Untergrundkompensation und externer Kalibrierung betrieben (Aufheizzeiten zur Atomisierung stets bei 0", Registrierzeiten 6" im Peakflächenmodus). Die instrumentellen Reproduzierbarkeiten lagen für alle untersuchten SE unterhalb von 10%. Signal/

Rausch-Verhältnisse von  $< 10$  wurden bei den Analysen nicht mehr akzeptiert und führten zur erneuten Bestimmung. Wurden im Verlauf einer Probenserie die zertifizierten Werte der mitgemessenen Referenz (s.o.) nicht erhalten, so wurde die Analysenreihe verworfen. Gleiches gilt für Wiederholungsmessungen bereits untersuchter Proben, die Reproduzierbarkeiten für die Extraktions-/Anreicherungsprozedur liegen für alle untersuchten SE bei  $< 12\%$ .

#### 2.5.5 Bestimmung von POC/PON, Nährstoffen und Salzgehalt

**POC und PON:** Aliquote der Proben wurden in Silber- oder Zinnschiffchen eingewogen (2-5 mg). Zur Entfernung von carbonatischem Kohlenstoff wurde zweimal mit je 200  $\mu\text{l}$  HCl (2% w/w) digeriert und bei 40°C statisch getrocknet. Organischer Kohlenstoff sowie organischer Stickstoff wurden durch katalytische Verbrennung im Sauerstoffstrom in  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{NO}_2$  überführt und gaschromatographisch bestimmt (vgl. Grasshoff et al., 1983). Als Eichsubstanz wurde Acetanilid (p.a., Merck) verwendet. Die experimentell bestimmten Fehler dieses Verfahrens liegen bei  $\leq 17\%$  und resultieren hauptsächlich aus der Eichung des Gerätes.

**Nährstoffe:** Die Mikronährstoffe (reaktives Nitrit, Nitrat, Phosphat und Silikat) wurden photometrisch bestimmt (Grasshoff et al., 1983 und Zitate darin). Dabei kam ein am IfM Kiel (Abt.Meereschemie) entwickelter Autoanalyzer mit rechnergestützter Steuer- und Auswerteeinheit zum Einsatz. Die Reproduzierbarkeiten liegen im Bereich von 5-8%, die Detektionsgrenze für Phosphat bei ca. 0.02  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ .

**Salzgehalt:** Die Bestimmung erfolgte mittels eines Salinometers (Guildline) über die induktive Messung der Leitfähigkeit der Probe gegen einen bekannten Widerstand (Grasshoff et al., 1983).

### 3 DATEN

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Meßdaten präsentiert (partikuläre SE- und REE-Gehalte aus den Zentrifugenproben, gelöste SE-Konzentrationen, SE-Flüsse in die Sinkstoffalle und Daten zu begleitenden Parametern). Die aus diesen Werten abgeleiteten bzw. berechneten Werte werden im Diskussionsteil behandelt. Zur Regression von Meßdaten siehe Anhang. Die Unsicherheiten, mit denen die Daten behaftet sind, werden gemeinsam mit den experimentellen Fehlermöglichkeiten unter 'Material und Methoden' erläutert. Die Zentrifugenproben sind fortlaufend numeriert; die Proben 1-11 stammen vom Atlantiksnchnitt (Abb.5), der Nord- u. Ostsee-Reise entsprechen die Proben 13-30 (Abb.6). Die hier vorgestellten Daten zur chemischen Zusammensetzung von suspendierten und sinkenden Partikeln beruhen ausnahmslos auf salzfreien Matrices, insbes. die Zentrifugenproben wurden um ihre Salzanteile korrigiert. Die Gehalte von SE, REE und POC/PON beziehen sich auf die Netto-Trockenmassen der Proben und wurden für Ca, Mg und Sr um ihre gelösten Anteile aus den Zentrifugenproben korrigiert (vgl. 2.4.3).

Mit Ausnahme einiger REE-Analysen an Zentrifugenproben des Nord- und Ostseeschnittes basieren die SPM-Gehalte auf Doppelbestimmungen. Proben für gelöste SE, SPM-Konzentrationen und Nährstoffe wurden entlang der Oberflächenschnitte in höheren Frequenzen genommen und über die Zentrifugations-Trajektorien gemittelt.

#### 3.1 Oberflächenschnitt im NO-Atlantik

Die im Sommer 1989 durch Zentrifugation erhaltenen 11 SPM-Proben repräsentieren Dampfstrecken von 54-118 sm (vgl. Abb.5); die zentrifugierten Volumina betrugen 4500-8600 dm<sup>3</sup>. Für zwei Proben wurden kleinräumige Kreiskurse mit  $\approx 20$  bzw.  $\approx 40$  sm Durchmesser abgelaufen (zu den mittleren geogr. Breiten für die Zentrifugenproben s. Tab.7).

Die entlang des Oberflächenschnittes im NO-Atlantik beobachtete regionale Variabilität in den SE-Gehalten (1\*sigma über alle Proben) liegt für die meisten SE in derselben Größenordnung wie ihre mittleren Gehalte (Tab.5). Nur die Gehalte von Al, Cd, Mg, P und V schwanken weniger stark (CV 28-40%). Die methodischen Unsicherheiten der Einzelwerte in Tab.5 betragen 3-12% (s.2.5.3).

**Tab.5: SE-Gehalte im Oberflächen-SPM für den Atlantiksnchnitt [ $\mu\text{mol/g}$ ].** Die Probenbezeichnungen in der ersten Spalte entsprechen den Probennahmeintervallen in Abb.5. MW: Arithmetische Mittelwerte, CV%: Variabilität als relative Variationskoeffizienten in Prozent (1\*sigma).

Probe	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Sr	Ti	V	Zn
1	13.43	0.72	1630	0.104	0.038	0.078	0.140	1.81	640.4	0.298	0.397	235.5	12.82	0.283	0.075	0.80
2	7.49	1.59	774	0.086	0.025	0.151	0.893	0.83	652.9	0.633	0.513	181.1	5.62	0.219	0.107	0.81
3	13.04	0.55	560	0.251	0.082	0.057	0.304	3.74	597.5	0.603	0.389	321.5	16.27	0.372	0.104	1.71
4	4.50	0.16	711	0.134	0.019	0.005	0.122	1.11	775.0	0.283	0.188	357.2	9.24	0.149	0.061	0.61
5	6.89	4.31	1229	0.130	0.034	0.035	0.769	1.36	976.4	0.359	0.223	320.4	10.01	0.161	0.155	1.77
6	7.48	3.21	842	0.167	0.018	0.039	0.111	1.17	821.4	0.377	0.167	242.3	8.66	0.133	0.247	0.48
7	5.29	3.67	761	0.131	0.012	0.011	0.064	0.54	846.9	0.177	0.027	166.2	4.85	0.055	0.154	0.73
8	6.51	2.05	503	0.107	0.016	0.011	0.081	0.83	1224.1	0.159	0.030	156.6	6.21	0.122	0.147	0.46
9	11.38	2.93	977	0.056	0.031	0.055	0.093	3.25	918.6	0.151	0.086	162.1	6.09	0.163	0.141	1.63
10	6.46	0.94	1813	0.139	0.021	0.014	0.078	0.95	506.2	0.215	0.067	264.5	5.92	0.212	0.198	1.66
11	8.04	1.33	3018	0.118	0.017	0.007	0.070	0.83	508.3	0.192	0.026	269.9	8.59	0.101	0.107	1.12
MW	8.23	1.95	1165	0.129	0.028	0.042	0.248	1.49	769.8	0.313	0.192	243.4	8.57	0.179	0.136	0.91
CV%	37	71	64	39	70	103	120	70	28	54	89	29	41	50	40	61

Die SPM-Gehalte (vgl. Abb. 23) der stärker terrigen beeinflussten SE Al, Co, Fe und Ti sowie erstaunlicherweise auch Sr sind untereinander signifikant linear korreliert (alle  $r \geq 0.74$ ). Die Gehalte von Mn und Ni nehmen von S nach N generell ab ( $r \geq 0.89$ ; vgl. Abb. 23), bezüglich der Interelement-Korrelationen fällt auch Cr in diese Gruppe (alle  $r > 0.74$ ). Die räumliche Verteilung von partikulärem Zn zeigt ein Minimum in der Mitte des Schnittes ( $< 0.5 \mu\text{mol/g}$ , 49-55°N vs. 0.8-1.7  $\mu\text{mol/g}$  in den übrigen Gebieten). Bei V wurden im Südteil des Schnittes Gehalte von  $\leq 0.1 \mu\text{mol/g}$ , ansonsten Werte von 0.15-0.2  $\mu\text{mol/g}$  bestimmt (vgl. Abb. 23).

Bei den meisten der untersuchten SE fällt auf, daß ihre SPM-Gehalte in Probe 4 ( $\approx 48^\circ\text{N}$ ) deutlich geringer sind als in den weiter südlich gewonnenen Proben (Al, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Sr, Ti, V, Zn; Tab. 5, vgl. Abb. 23). Ein ähnlicher Effekt wird bei Probe 7 ( $\approx 56^\circ\text{N}$ ) beobachtet, in beiden Fällen weicht auch der Salzgehalt vom generellen Trend (kleinere Werte im Norden) jeweils deutlich ab. Dies wird als Indiz für eine Abhängigkeit der SE-Gehalte in SPM von den hydrographischen Gegebenheiten bewertet, wenngleich ein kausaler Zusammenhang bislang nicht bekannt ist. Allgemein sind die meridionalen Verteilungen der untersuchten, partikulären SE stark inhomogen.

Für den südlichen Teil des Schnittes liegen Vergleichsdaten neueren Datums für Al, Cd, Cu, Fe und Mn vor (Helmers, 1991). Bis auf Cd stimmen die SPM-Gehalte gut überein, die Cd-Daten von Helmers (1991) sind etwas niedriger als in dieser Studie. Die Ca-, Co-, Cu-, Mn- und Ni-Gehalte stimmen innerhalb eines Faktors von ca. 2 mit Daten aus dem subtropischen Westatlantik überein (Sherrell & Boyle, 1992). Die Al- und Fe-Gehalte sind 3-5mal kleiner, die Cd-, P- und Zn-Gehalte jedoch größer als im Westatlantik (Faktor 16, 3, 9; *ibid.*). Die Gehalte der drei letztgenannten, nur schwach an SPM gebundenen SE könnten während der Aufarbeitung durch Spülen zu zu kleinen Werten hin verfälscht worden sein, wie die Autoren dies für P auch erwähnen.

**Tab. 6: REE-Gehalte im Oberflächen-SPM für den Atlantikschnitt (normalisiert).** Probenbezeichnungen wie in Abb. 5. MW: Arithmetische Mittelwerte sowie Bereich (min, max; nmol/g), CV: Variabilität als Variationskoeffizient ( $1 \cdot \sigma$  über alle Proben). Lu-Wert in Klammern unsicher (Meßkonzentration knapp unterhalb der berechneten 10- $\sigma$ -Nachweisgrenze; Kap. 2.5.3).

#	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	7.11	3.42	6.40	6.38	8.27	8.52	8.07	11.69	8.55	8.32	8.26	10.58	10.43
2	5.06	3.13	4.43	4.68	4.98	5.24	4.86	6.44	5.37	6.86	6.91	6.45	8.17
3	9.00	4.40	7.28	7.19	9.30	8.33	8.28	12.19	11.86	11.37	14.84	15.83	14.41
4	2.80	1.32	2.46	2.20	3.16	3.47	3.26	3.56	3.01	4.72	3.75	5.60	4.35
5	4.06	1.74	3.40	3.60	4.27	3.76	5.45	5.15	5.13	4.04	6.99	5.79	6.20
6	4.36	1.78	3.29	3.96	5.18	4.55	4.14	5.47	4.88	4.30	3.70	7.24	5.41
7	3.48	1.47	3.34	3.04	5.28	6.15	5.21	4.85	4.51	5.28	8.41	8.19	5.21
8	2.69	1.32	2.13	2.90	4.95	7.29	4.43	4.08	3.73	4.36	6.00	9.05	(4.87)
9	4.49	2.94	3.72	3.68	3.81	6.78	4.37	5.47	5.41	5.06	7.78	10.87	11.70
10	5.36	2.12	4.60	4.72	6.93	8.69	8.47	9.78	8.64	10.86	11.74	15.84	16.81
11	3.66	1.73	3.41	3.15	6.41	6.15	5.75	6.87	6.12	6.16	6.04	6.85	8.04
min	0.793	0.780	0.152	0.579	0.158	0.140	0.025	0.120	0.024	0.091	0.014	0.114	0.015
MW	1.397	1.365	0.290	1.087	0.284	0.253	0.044	0.232	0.050	0.145	0.029	0.189	0.030
max	2.658	2.604	0.522	1.889	0.465	0.351	0.065	0.412	0.096	0.255	0.055	0.322	0.059
CV	40	44	39	37	33	30	32	44	42	40	43	40	48

In der vorliegenden Arbeit werden erstmalig REE-Gehalte für SPM aus dem offenen Ozean vorgestellt (Tab. 6). Die Meridionalverteilungen der partikulären REE zeigen in den Proben 1-3 (43-47°N) relativ hohe Gehalte, im Mittelteil dagegen niedrigere Werte. Die beiden nördlichsten Proben (59-60°N) weisen wieder höhere Gehalte auf mit einem deutlichen Peak bei Probe 10 (Tab. 6, vgl. Abb. 6). Die regionalen



Variabilitäten der REE-Gehalte ( $1 \cdot \sigma$  über alle Proben) liegen mit 32-48% durchschnittlich niedriger als bei den SE-Gehalten. Die methodischen Einzelfehler der REE-Daten in Tab.6 betragen  $\leq 15\%$  (s.2.5.4). Die Eu-Gehalte für die Atlantikproben sind wegen der nicht zweifelsfrei eliminierbaren Ba-Interferenz auf die ICP-MS-Signale von Eu nicht tabelliert (s.2.5.4). Die REE-Gehalte aller Proben zeigen das für diese Elemente typische Zickzack-Muster innerhalb der homologen Reihe und werden für die Daten-Diskussion normiert (s.u.). Die Interelement-Korrelationen zeigen für die meisten REE signifikante, lineare Zusammenhänge zwischen ihren SPM-Gehalten ( $r \geq 0.70$ ). Abweichungen von diesem Verhalten zeigen Ce und Gd, wobei Gd nur mit den HREE signifikante Korrelationen aufweist, bei Ce sind dies nur La, Pr, Nd und Dy-Tm. Den Korrelationen entsprechend, weichen die Ce- und Gd-Verteilungen von diesem Muster ab (vgl.Abb.28). Die Gehalte der einzelnen REE im Atlantik-SPM sind durchschnittlich um den Faktor 14-49 (Ce: 91) geringer als in den Vergleichsproben aus Ost- und Nordsee.

Während der Zentrifugationsintervalle (Abb.5) wurden jew. 2-3 Proben für gelöste SE (bei der kleinräumigen Probe 4 nur eine Probe) sowie für [SPM] und Salzgehalt genommen und deren Ergebnisse gemittelt. Dabei traten für gelöste SE-Konzentrationen und SPM-Konzentrationen Fehler in Höhe von  $\leq 12\%$  bzw.  $\leq 16\%$  auf. Der absolute Fehler bei der Salzgehaltsbestimmung betrug  $\leq 0.02$  psu. Die POC- und PON-Gehalte in den SPM-Proben wurden durch Dreifachbestimmungen an Aliquoten der homogenisierten Zentrifugenproben ermittelt (max.Fehler  $\pm 17\%$ ). Der Salzgehalt nimmt in S-N-Richtung generell, wenn auch nicht stetig ab (Tab.7).

**Tab.7:** Gelöste SE- und  $\text{PO}_4$ -Konzentrationen, POC/PON-Gehalte, Salzgehalte SPM-Konzentrationen für den Atlantikschnitt. Mittlere geogr. Breiten der Zentrifugenproben ( $\phi$ ). Metalle in  $[\text{nmol}/\text{dm}^3]$ , Salzgehalt (Sal) in [psu], POC/PON in  $[\text{mmol}/\text{g}]$ , SPM in  $[\mu\text{g}/\text{dm}^3]$ , gelöstes Phosphat in  $[\mu\text{mol}/\text{dm}^3]$ . Die Probenbezeichnungen in der ersten Spalte entsprechen den Probenahmeintervallen mit der Zentrifuge (Abb.5); Konzentrationsbereiche (min, max) und Arithmetische Mittelwerte (MW). POC/PON-Daten in Klammern wegen Kalibrationsproblemen evtl. unrichtig. Werte mit '?' für Mittelwerte unberücksichtigt, s.Text.

#	$\phi$	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Sal	POC	PON	C/N	[SPM]	$\text{PO}_4$
1	43	0.062	0.033	1.22	2.41	0.76	1.99	0.118	4.71	35.73	7.7	1.40	5.5	228	0.23
2	45	0.079	0.030	1.04	1.08	0.89	2.24	0.094	1.12	35.66	10.7	1.47	7.3	358	0.26
3	47	0.034	0.022	1.25	1.97	0.70	1.71	0.080	4.99	35.63	15.8	1.56	10.1	69	0.27
4	48	0.055	0.030	1.65	1.90	0.62	2.41	0.042	5.34	35.55	(2.2)	(0.21)	10.5	258	0.17
5	49	0.082	0.022	0.84	0.77	0.68	1.79	0.099	3.89	35.57	11.7	0.91	12.9	187	0.22
6	51	0.077	0.022	1.35	8.76?	0.80	2.07	0.122	3.70	35.46	20.6	1.78	11.5	258	0.25
7	53	0.120	0.017	0.95	2.16	0.75	2.46	0.066	1.30	35.40	19.1	1.52	12.5	399	0.37
8	55	0.138	0.033	1.04	1.83	0.80	2.32	0.099	3.20	35.43	11.2	0.96	11.7	418	0.44
9	58	0.152	0.035	1.22	3.58	0.68	2.61	0.068	2.15	35.29	10.3	1.34	7.7	214	0.62
10	59	0.159	0.086?	1.12	1.26	0.54	2.19	0.071	2.79	35.27	12.4	1.59	7.8	219	0.67
11	60	0.169	0.025	1.12	0.49	0.60	2.36	0.014	1.83	35.22	10.0	1.26	7.9	243	0.76
min		0.034	0.017	0.84	0.49	0.54	1.71	0.014	1.12		7.7	0.91	5.5	69	
MW		0.102	0.027	1.16	1.74	0.71	2.20	0.079	3.18		13.0	0.14	9.5	259	
max		0.169	0.035	1.65	3.58	0.89	2.61	0.122	5.34		20.6	1.78	12.9	418	

Für das Gebiet nördlich von  $\approx 43^\circ\text{N}$  im NO-Atlantik wurden bisher nur wenige Daten zu gelösten SE-Konzentrationen publiziert. Die hier ermittelten Konzentrationen sind in Tab.7 dargestellt (s.a.Abb.26). Der Bereich der gemessenen Cd-Konzentrationen im Oberflächenwasser ( $30\text{-}170 \text{ pmol}/\text{dm}^3$ ) ist Daten anderer Autoren ähnlich (Kremling, 1985). Ein Trend mit nach Norden ansteigenden Konzentrationen wurde auch von Danielsson et al. (1985;  $40\text{-}150 \text{ pmol}/\text{dm}^3$ ) und von Martin et al. (1993; 7.5 und 51

pmol/dm<sup>3</sup> bei 47 bzw. 60°N) beobachtet. Die absoluten Werte differieren um bis zu Faktor 3, was durch saisonale Unterschiede der jeweils vorgefundenen Produktionssituation verursacht wird (s.u.; vgl. Kremling & Pohl, 1989). Die Cd-Salzgehalts-Relation ist signifikant ( $Cd = -0.25 \cdot Sal + 8.9 \text{ nmol/dm}^3$ ,  $r = -0.9$ ).

**Co-Oberflächenkonzentrationen** im NO-Atlantik wurden bisher nur für 2 Stationen publiziert (22 u. 43 pmol/dm<sup>3</sup>; *ibid.*). Die KPS-Studie ergab 17-35 pmol/dm<sup>3</sup> mit einem schwachem Minimum im Mittelteil des Schnittes (49-53°N). Der Co-Wert von 86 pmol/dm<sup>3</sup> bei 59°N liegt über dem ansonsten beobachteten Bereich, dies kann Kontamination anzeigen. (Allerdings wären dann beide Proben (83 bzw. 89 pmol/dm<sup>3</sup>), die dem tabellierten Wert zugrunde liegen, gleichermaßen und selektiv mit Co kontaminiert, was unwahrscheinlich erscheint). Die hier beobachteten Co-Konzentrationen decken sich mit Werten von Kremling (20-40 pmol/dm<sup>3</sup>; unveröff.) aus dem südlichen Teil des Schnittes.

Die **Cu-Konzentrationen** variieren meridional um Faktor 2 (0.8-1.7 pmol/dm<sup>3</sup>) und stimmen mit anderen Werten überein (Danielsson et al., 1985; Helmers, 1991; Kremling, 1985; Martin et al., 1993).

Die **Fe-Konzentrationen** betragen 0.5-3.6 nmol/dm<sup>3</sup>; die Proben zum Intervall bei 51°N sind möglicherweise kontaminiert, wenngleich Fe-Konzentrationen von bis zu 19 nmol/dm<sup>3</sup> aus diesem Seegebiet berichtet wurden (Oberflächendaten von 3 Stationen; Danielsson et al., 1985).

Die Oberflächen-Konzentrationen von **Mn** (0.5-0.9 nmol/dm<sup>3</sup>) gleichen älteren Werten ( $0.93 \pm 0.38 \text{ nmol/dm}^3$ , 42-57°N; Kremling, 1985). Dabei fanden sich, möglicherweise als Ausdruck erhöhten äolischen Eintrages, die höchsten Mn-Konzentrationen im südlichen Teil des Schnittes, in Übereinstimmung mit Daten anderer Autoren (Gordeyev et al., 1990; Statham & Burton, 1986).

Obwohl im südlichen Teil des Schnittes vergleichsweise variabel, weisen die **Ni-Konzentrationen** nach Norden hin einen leicht ansteigenden Trend auf ( $1.7\text{-}2.6 \text{ nmol/dm}^3$ ). Es besteht ein negativer, linearer Zusammenhang mit dem Salzgehalt ( $[Ni] = -0.99 \cdot Sal + 37.2 \text{ nmol/dm}^3$ ). Ähnliche Koeffizienten wurden schon zuvor berichtet (Kremling, 1985). Trotz der beobachteten Variabilität der Ni-Konzentrationen ergibt sich demnach ein konsistentes Bild für gelöstes Ni als eine überwiegend konservative Spezies.

Mit durchschnittlich 79 pmol/dm<sup>3</sup> (14-122) liegen die **Pb-Konzentrationen** für Oberflächenwasser im Bereich der wenigen bisher veröffentlichten NO-Atlantikdaten (Helmers, 1991; Helmers et al., 1991; Martin et al., 1993). Die extrem kleine Pb-Konzentration von 14 pmol/dm<sup>3</sup> bei 60°N (Mittel aus 3 Proben: 13, 13 u. 17 pmol/dm<sup>3</sup>) konnte bisher nicht erklärt werden.

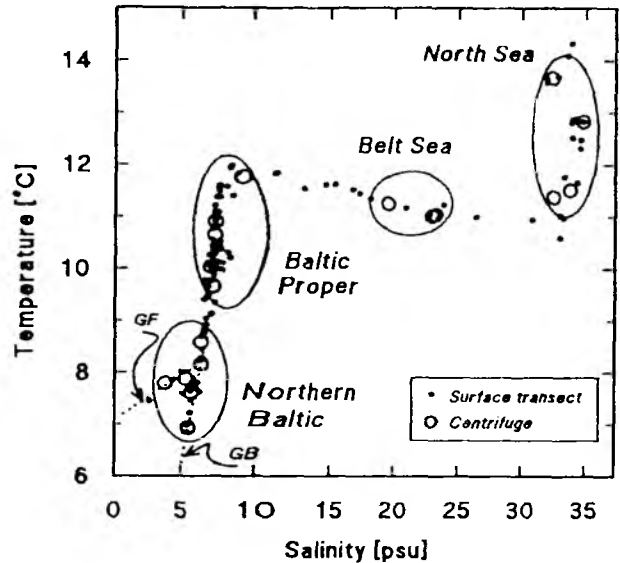
Ähnlich wie bei Pb, schwanken die **Zn-Konzentrationen** entlang des Schnittes ebenfalls erheblich ( $1.1\text{-}5.3 \text{ nmol/dm}^3$ ). Die absoluten Konzentrationen liegen meist höher als Oberflächenwerte (0-20m) aus demselben Gebiet von Danielsson et al. ( $\leq 1.9 \text{ nmol/dm}^3$ ; 1985). Kontamination ist wegen der kleinen Streuung innerhalb der Doppel- und Dreifachproben je Zentrifugationsintervall ( $< 15\%$ ) unwahrscheinlich; derartig hohe Zn-Konzentrationen im nördlichen NO-Atlantik werden hier erstmalig berichtet. Leider liegen außer einer Punktmessung bei 60°N (sehr klein mit  $0.25 \text{ nmol/dm}^3$ ; Martin et al., 1993) keine weiteren Zn-Daten vor, so daß eine vergleichende Bewertung der hier vorgestellten Zn-Konzentrationen nicht möglich ist.

Zusammenfassend werden für Cd und Ni Konzentrations-Gradienten in S-N-Richtung festgestellt, mit Ausnahme von Co wiesen alle untersuchten SE während des Untersuchungszeitraumes stark inhomogene, meridionale Verteilungen auf.

### 3.2 Oberflächenschnitt in Nord- und Ostsee

Der Oberflächenschnitt durch Nord- und Ostsee wurde im Spätherbst 1989 durchgeführt. Die 18 zentrifugierten Partikelproben können anhand der TS-Daten entlang des Schnittes (Abb.7) für die verschiedenen Regionen der beiden Randmeere zusammengefaßt werden. Die Proben 13-16 repräsen-

tieren Nordsee und Skagerrak ('NS'), daran schließen Kattegat und Beltsee an (Proben 17-19, 'BS'). Die Proben 20 sowie 27-30 stammen aus der Arkonasee bzw. der zentralen Ostsee ('BP'), alle weiteren (21-26) aus der nördlichen Ostsee (südliche Bottenensee, Ålandsee, Finnischer Meerbusen, 'NB'; vgl. Abb. 6)). Probe 25 wurde unmittelbar vor St. Petersburg gewonnen.



**Abb. 7:** Temperatur-Salzgehalts-Diagramm für den Nord- u. Ostseeschnitt. Geschlossene Symbole repräsentieren 118 Meßpunkte entlang des Schnittes, offene Symbole die gemittelten Werte je Zentrifugenprobe (vgl. Abb. 6). GF: Finn. Meerbusen; GB: südl. Bottenensee. Die graphische Kennzeichnung der Regionen orientiert sich an den Zentrifugenproben.

**Tab. 8:** Oberflächenschnitt durch Nord- und Ostsee. Die Probenbezeichnungen (#) entsprechen den Probennahmeintervallen in Abb. 6. Salzgehalt [psu], Wassertemperatur [°C], SPM-Konzentration [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ], POC u. PON [ $\mu\text{mol}/\text{g}$ ], Nährstoffe [ $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ]. MW: Arithmetische Mittelwerte über alle Proben, Mittelwerte für die vier Teilregionen (s. Text) am unteren Ende. n.d.: nicht bestimmt.

#	Sal	T	[SPM]	POC	PON	C/N	PO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
13	32.41	13.64	142	n.d.	n.d.	n.d.	1.26	1.69	3.9
14	34.80	12.84	359	1786	131	13.7	n.d.	n.d.	n.d.
15	33.81	11.73	240	2075	255	8.1	0.16	n.d.	2.6
16	32.52	11.23	410	1588	228	7.0	0.21	n.d.	1.7
17	22.96	11.02	756	1489	141	10.6	n.d.	n.d.	n.d.
18	23.23	11.10	711	1774	156	11.4	0.43	0.25	11.6
19	19.52	11.26	254	6298	637	9.9	0.74	0.83	18.8
20	9.29	11.76	411	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	6.44	6.70	184	2263	286	7.9	n.d.	n.d.	n.d.
22	5.50	6.93	184	2422	274	8.8	n.d.	0.78	14.1
23	5.71	7.65	176	3280	370	8.9	n.d.	1.27	12.9
24	5.29	7.78	442	1537	184	8.4	0.19	2.56	5.5
25	3.78	7.72	562	1283	138	9.3	0.30	2.58	4.6
26	6.42	8.34	393	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	7.11	10.02	85	5455	687	7.9	0.15	0.35	2.7
28	7.44	10.95	200	2977	417	7.1	0.11	n.d.	1.8
29	7.37	10.62	101	4918	670	7.3	0.15	n.d.	2.0
30	7.25	9.54	179	2562	321	8.0	0.24	n.d.	6.7
MW	15.05	10.24	322	2781	326	9.0	0.36	1.29	6.8
NS	33.38	12.36	288	1816	205	9.6	0.54	1.69	2.7
BS	21.90	11.12	574	3817	311	10.6	0.58	0.54	15.2
BP	7.69	10.58	195	3978	524	7.6	0.16	0.35	3.3
NB	5.52	7.68	323	2157	250	8.7	0.25	1.80	9.3

Das TS-Diagramm zeigt die verschiedenen Wassermassen, deren Mischungen die Regionen des Schnittes prägen. Warmes und salzreiches Oberflächenwasser atlantischen Ursprungs (zentrale Nordsee) sowie etwas kühleres Wasser ähnlicher Salinität im Skagerrak bilden durch Vermischung mit Oberflächenwasser aus der zentralen Ostsee die TS-Charakteristik in der Beltsee (Abb.7). Im zentralen Kattegatt (Probe 17; Abb.6) wurde ein schwaches Salzminimum durchlaufen (vgl. Tab.8). Während der Expedition lag noch keine typische Wintersituation vor, wie aus der Verteilung der Oberflächentemperaturen hervorgeht (vgl. Lee & Ramster, 1981; Lenz, 1971). In der Ostsee waren (bei schwächer variablen Salzgehalten) die Temperaturunterschiede charakteristisch für die o.g. Teilregionen. Deutlich zu erkennen sind die verschiedenen TS-Charakteristiken zwischen der Bottensee und dem Finnischen Meerbusen (Abb.7).

Die linearen Interelementkorrelationen ergeben für Nord- und Beltsee (#13-19,  $S > 10$ ) Koeffizienten von  $r = 0.82-0.94$  bei den Gehalten von Al, Be, Co, Cr, Fe, Ni, Sc, Ti und V sowie Mg ( $r$ -Werte dieser SE gegen die Zn-Gehalte 0.71-0.83, außer bei Ti:  $r = 0.46$ ). Signifikante Covariationen werden für Ba, Cu und Mn berechnet (alle  $r > 0.85$ ). Eine weitere Gruppe bilden Ca und Sr ( $r = 0.89$ ) ohne stochastische Zusammenhänge mit anderen SE. In den SPM-Proben aus Nord- und Beltsee sind die Cd- und P-Gehalte positiv miteinander korreliert ( $r = 0.78$ ). In diesem Gebiet sind die Cd- und P-Werte den Gehalten der terrigenen SE umgekehrt proportional ( $r < -0.8$  bzw.  $r < -0.9$ ).

**Tab.9:** SE-Gehalte im Oberflächen-SPM für den Nordsee/Ostsee-Schnitt (normalisiert). Die Probenbezeichnungen in der ersten Spalte entsprechen den Probennahmeintervallen in Abb.6. MW: Arithmetische Mittelwerte über alle Proben und Mittelwerte für die vier Teilregionen (s.Text) am unteren Ende [ $\mu\text{mol/g}$ ].

#	Al	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Sc	Sr	Ti	V	Zn
13	2.051	0.974	1.776	2.582	0.464	2.035	2.118	0.752	1.812	2.232	0.364	1.255	0.151	1.997	1.536	5.390	2.432	0.776
14	1.825	1.721	1.671	2.783	0.241	1.274	1.643	0.559	1.551	1.683	0.315	1.252	0.336	1.676	3.015	2.663	2.078	0.680
15	0.358	0.409	0.302	4.134	0.833	0.572	0.303	0.286	0.295	0.840	0.252	0.427	0.876	0.323	3.103	0.154	1.046	0.616
16	0.866	0.864	0.667	4.334	0.358	0.670	0.916	1.792	0.677	0.948	0.366	0.764	0.642	0.944	2.165	0.405	1.076	0.810
17	0.040	0.958	0.037	0.476	0.740	0.206	0.218	0.147	0.044	0.752	0.164	0.097	0.791	0.063	0.543	0.112	0.083	0.538
18	0.148	1.418	0.191	0.275	0.659	0.307	0.249	0.168	0.182	0.589	0.313	0.157	0.804	0.221	0.596	0.142	0.242	0.521
19	1.259	4.613	1.261	1.508	0.428	1.263	1.495	3.249	1.255	1.747	2.951	1.044	0.501	1.342	1.179	1.139	1.408	0.856
20	0.073	0.122	0.135	0.090	0.640	0.250	0.398	0.545	0.101	0.523	0.327	0.405	1.636	0.088	0.464	0.189	0.125	0.773
21	1.123	0.847	1.013	0.165	1.512	0.590	0.711	0.893	1.006	0.681	0.352	1.206	1.174	0.969	0.672	0.327	0.822	1.268
22	1.344	0.999	1.201	0.241	2.523	2.150	1.426	1.655	1.349	0.975	2.259	2.000	1.871	1.329	0.739	0.340	1.281	1.661
23	1.825	1.299	1.766	0.261	2.329	1.392	1.689	1.579	1.836	1.045	0.466	2.025	1.332	1.614	0.569	1.099	1.441	1.587
24	1.102	0.666	1.016	0.212	1.927	1.246	0.910	1.143	0.925	0.748	3.372	1.256	1.803	0.980	0.677	0.240	1.008	1.389
25	3.329	1.431	4.151	0.338	1.039	2.811	3.125	2.026	3.797	2.069	2.270	2.232	0.431	3.480	0.928	4.110	2.251	1.450
26	1.514	0.693	1.343	0.224	0.457	1.442	1.031	0.926	1.533	0.958	1.654	1.114	0.999	1.723	0.422	0.915	1.316	0.991
27	0.787	0.444	0.827	0.184	1.226	0.720	0.983	0.811	1.090	0.791	1.604	1.152	0.857	0.704	0.478	0.291	0.817	1.178
28	0.178	0.151	0.324	0.084	0.894	0.348	0.402	0.526	0.271	0.571	0.360	0.629	1.597	0.275	0.309	0.104	0.273	0.953
29	0.055	0.135	0.082	0.060	0.822	0.440	0.144	0.496	0.081	0.425	0.349	0.509	1.213	0.089	0.410	0.334	0.111	1.018
30	0.124	0.257	0.237	0.047	0.907	0.285	0.238	0.448	0.196	0.423	0.260	0.478	0.987	0.182	0.195	0.047	0.189	0.936
MW	844	3.77	0.30	546	0.017	0.102	0.205	0.291	225.2	328	21.5	0.322	145.1	0.073	2.03	8.09	0.59	2.14
NS	858	3.77	0.26	2048	0.008	0.085	0.195	0.256	189.3	379	6.7	0.262	89.6	0.072	5.62	8.69	0.83	1.50
BS	407	8.80	0.15	411	0.011	0.060	0.134	0.346	111.2	337	24.6	0.139	101.3	0.040	1.57	3.76	0.34	1.37
BP	205	0.84	0.10	51	0.015	0.042	0.089	0.165	78.3	179	12.5	0.204	182.5	0.020	0.76	1.56	0.18	2.07
NB	1440	3.73	0.52	131	0.028	0.163	0.304	0.399	392.1	354	37.2	0.527	184.0	0.123	1.36	9.48	0.80	2.98

Die entsprechenden Korrelationsrechnungen für die Ostsee ( $S < 10$ , #20-30) liefern für die meisten der untersuchten SE ein ähnliches Bild wie für die Nordsee, jedoch mit den folgenden Unterschieden: 1) Die Ca- und Sr-Gehalte covariieren in der Ostsee mit den terrigenen SE (s.o.), 2) bei Cd, Mn und P bestehen keine signifikanten Korrelationen mit anderen SE (negative Cd- u. P-Relationen mit den übrigen SE können für die Ostseeproben nicht nachgewiesen werden). Mit Ausnahme der drei letztgenannten SE stehen die SE-Gehalte im Oberflächen-SPM der Ostsee in konstanteren Verhältnissen zueinander als in der Nordsee.

Für einige der hier untersuchten SE existieren Vergleichsdaten in der Literatur (Übersicht von Ostsee-Daten in Brüggemann et al., 1992). Die Referenzproben wurden allerdings zu unterschiedlichen (Jahres-) Zeiten fast ausschließlich durch Filtration gewonnen, zudem wurde oft anhand weniger Proben über größere Regionen gemittelt. Die Vergleichsdaten können deshalb nur als Richtwerte dienen.

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gehalte von Al, Ba, Cu, Fe und Zn in Ostsee-SPM (Regionen BP und NB, s.o.) sind durchschnittlich um Faktor 2-9 geringer als in anderen Untersuchungen (ibid.). Für eine küstennahe Station im Landsort-Tief wurden etwa gleich große Al-, Ba- und Fe-Gehalte sowie 3-7fach höhere Werte für Ca, Mg, Mn und Sr als in dieser Arbeit berichtet (Boström et al., 1988). Vergleichbare Gehalte wie in der Literatur (Brüggemann et al., 1992) sind für Cd, Co und Cr festzustellen. Eine regional höher aufgelöste Studie ergab ebenfalls höhere SPM-Gehalte von Al, Ba, Fe, Mn und P (Faktor 2-10; berechnet aus Daten von Ingri et al., 1991) für die Bereiche Zentrale Ostsee, Ålandsee (hier: Proben 21,26) und Beltsee (hier: Proben 17-20). Ausgenommen sind die Ba-Gehalte in SPM-Proben aus der Beltsee und der Ålandsee, für die gute Übereinstimmung besteht (6.7 und 3  $\mu\text{mol/g}$ , diese Arbeit vs. 4.9 und 5.8  $\mu\text{mol/g}$ , ibid.). Die Gehaltsdifferenzen könnten durch saisonale Unterschiede erklärt werden. Die für die genannten Teilregionen publizierten Ti-Daten (21-56  $\mu\text{mol/g}$ ; ibid.) stehen jedoch im Widerspruch zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten (1.6-5  $\mu\text{mol/g}$ ). Die Möglichkeit unvollständiger Partikelauflösungen (und damit zu kleiner SE-Gehalte) kann als Ursache für die tendenziell kleineren SE-Gehalte in dieser Arbeit ausgeschlossen werden, da die Wiederfindungen für die mitanalysierten Referenzsedimente quantitativ waren (s.2.5).

In den Nordseeproben (#13-16) stimmen die Al-, Ca-, Cd-, Mg-, Mn- und V-Gehalte im Oberflächen-SPM gut mit Winterwerten von Nolting & Eisma (1988) überein. Diese Autoren berichten mit 2-6mal höheren Werten für Cr, Cu, Fe, Ni, Ti und Zn auch für diese SE SPM-Gehalte in vergleichbarer Größenordnung. Eine Studie im Frühjahr (Dehairs et al., 1989) ergab ähnliche Al-Werte, aber wesentlich geringere Mn-Gehalte (0.1-3  $\mu\text{mol/g}$ ) als die vorliegende Arbeit (7-25  $\mu\text{mol/g}$ ; Tab.9).

Wie für den offenen Ozean (s.o.) werden auch für Nord- und Ostsee REE-Gehalte in SPM erstmalig berichtet (Tab.10). Der Datensatz ist für die 14 stabilen Elemente der REE-Reihe vollständig. Die höchsten REE-Gehalte finden sich in der nördl. Ostsee, sie sind um Faktor 4-10 größer als in der zentralen Ostsee und in der Beltsee. Die REE-Gehalte in der nördl. Ostsee sind auch gegenüber den Nordseewerten erhöht ( $\approx 20-40\%$ ). Die REE-Gehalte aller Nord- und Ostseeproben sind untereinander bemerkenswert gut korreliert (alle  $r \geq 0.996$ ); signifikante Fraktionierungen zwischen verschiedenen Regionen dieser Randmeerzone werden also nicht beobachtet. Dies ist ein deutlicher Gegensatz zu den Atlantikproben. Fraktionierungseffekte sind jedoch beim Vergleich der REE-Gehalte aus dem Randmeer mit dem atlantischen SPM festzustellen. Die Ostsee-Gehalte der LREE (ohne Ce) sind durchschnittlich 49-34mal höher (Ce: 91) als in den Atlantikproben, während die HREE nur 28-14mal höhere Gehalte als in den Atlantikproben aufweisen. Diese Beobachtung wird weiter unten ausführlich diskutiert.

**Tab.10: REE-Gehalte im Oberflächen-SPM für den Nordsee/Ostsee-Schnitt (normalisiert).** Die Probenbezeichnungen in der ersten Spalte entsprechen den Probennahmeintervallen in Abb.6. Proben 13 und 19 wurden nicht auf REE analysiert. MW: Arithmetische Mittelwerte über alle Proben und Mittelwerte für die vier Teilregionen (s.Text) am unteren Ende [nmol/g].

#	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
14	0.43	0.43	0.39	0.40	0.39	0.34	0.41	0.30	0.36	0.29	0.30	0.26	0.31	0.24
15	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.10	0.07	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.05
16	0.26	0.25	0.23	0.24	0.25	0.21	0.26	0.19	0.23	0.19	0.18	0.15	0.18	0.14
17	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
18	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03
20	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
21	0.29	0.28	0.26	0.27	0.26	0.19	0.27	0.20	0.24	0.20	0.19	0.17	0.20	0.15
22	0.34	0.33	0.30	0.31	0.30	0.23	0.33	0.23	0.28	0.23	0.22	0.19	0.23	0.17
23	0.40	0.36	0.36	0.36	0.36	0.26	0.38	0.28	0.33	0.27	0.27	0.23	0.28	0.21
24	0.27	0.26	0.24	0.25	0.24	0.19	0.26	0.19	0.23	0.19	0.19	0.17	0.19	0.15
25	0.44	0.39	0.40	0.41	0.41	0.31	0.41	0.31	0.37	0.31	0.29	0.27	0.30	0.24
26	0.51	0.50	0.45	0.47	0.47	0.33	0.47	0.36	0.41	0.34	0.36	0.30	0.34	0.28
27	0.21	0.20	0.19	0.20	0.19	0.17	0.21	0.16	0.19	0.16	0.15	0.14	0.15	0.12
28	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
29	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
30	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06	0.04	0.06	0.04
MW	61.4	117.2	13.3	50.1	9.5	1.6	8.0	1.1	5.9	1.2	3.2	0.5	3.0	0.4
NS	77.6	155.2	17.1	63.9	12.4	2.2	10.4	1.5	7.6	1.5	4.1	0.6	3.8	0.5
BS	12.9	23.8	2.7	10.2	2.0	0.5	1.6	0.2	1.2	0.2	0.6	0.1	0.6	0.1
BP	24.1	44.8	5.2	19.6	3.6	0.7	3.3	0.5	2.4	0.5	1.4	0.2	1.2	0.2
NB	110.8	209.0	24.0	90.4	17.1	2.7	14.3	2.0	10.5	2.1	5.7	0.8	5.2	0.7

### 3.3 Driftende Sinkstoffalle

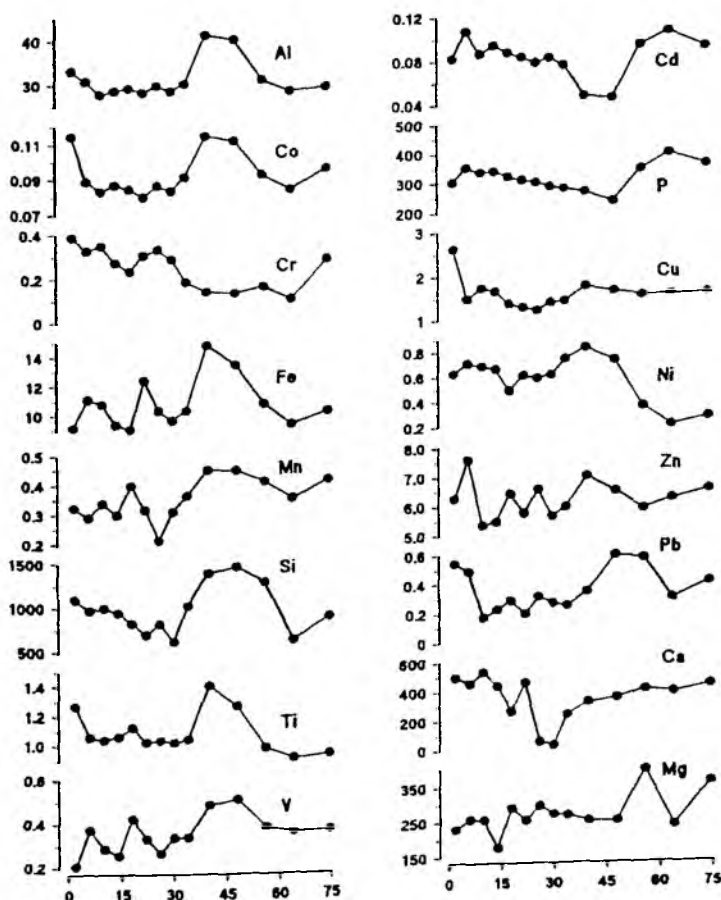
Das Driftfallenexperiment fand von Mai-August 1988 statt (150m Tiefe). Die Massenflüsse der Restpartikel in die Probengefäße wurden gravimetrisch bestimmt (Tab.11). Ausgedrückt in Einheiten des Massenflusses ergeben sich aufgrund der Wägefehler Unsicherheiten von max.  $\pm 0.6 \text{ mg/m}^2\text{d}$ . Bei den POC- und PON-Bestimmungen besteht die größte Fehlerquelle in der instrumentellen Unsicherheit, da technische Probleme bei der Kalibrierung des Gerätes nicht vollständig eliminiert werden konnten. Die Daten sind mit Fehlern von bis zu 17% behaftet. Ebenfalls tabelliert sind die molaren (C/N)-Verhältnisse.

**Tab.11: Restpartikuläre Massenflüsse [mg/m<sup>2</sup>d] sowie Flüsse von partikulärem organischem Kohlenstoff und Stickstoff [μmol/m<sup>2</sup>d] auf Trockengewichtsbasis (Fraktion 0.4-200 μm). C/N-Verhältnisse auf molarer Basis. Zu den Probennahme-Intervallen siehe Tab.1.**

Probe	Massenfluß	POC	PON	C/N
1	152.1	2367	382	6.2
2	56.1	234	38	6.2
3	18.7	213	47	4.6
4	22.3	383	82	4.6
5	25.8	245	55	4.5
6	33.2	233	43	5.4
7	3.4	252	48	5.2
8	7.0	530	101	5.2
9	29.4	1590	330	4.8
10	150.0	2926	665	4.4
11	198.8	1419	219	6.5
12	54.6	1108	169	6.6
13	56.4	177	29	6.2
14	95.3	277	52	5.3

Der partikuläre Vertikalfluß (nach dem Feldexperiment noch filtrierbare und damit wägbare Mengen, 'Restpartikel', vgl. 'Diskussion') fiel nach einem anfänglichen Maximum auf Werte von  $< 50 \text{ mg/m}^2\text{d}$  ab (Tab.8). Zwischen dem 40. und 60.Tag des Experimentes (Proben 10,11) wurde ein ausgeprägtes Maximum beobachtet ( $> 150 \text{ mg/m}^2\text{d}$ ), dem deutlich niedrigere Werte in den letzten drei Proben folgten. Da die Sammelzeiten für die einzelnen Proben relativ kurz waren (4-9 Tage; Tab. 1), läßt sich für die restpartikulären Massenflüsse (RPF) in 150m Tiefe eine hohe zeitliche Variabilität ableiten ( $3\text{-}190 \text{ mg/m}^2\text{d}$ ; vgl. Abb.Y). Im NO-Pazifik fanden Noriki & Tsunogai (1986) Massenflüsse von ca.  $20\text{-}80 \text{ mg/m}^2\text{d}$ , im produktiveren N-Pazifik  $208 \text{ mg/m}^2\text{d}$ . Im tropischen W-Atlantik wurden ca.  $70 \text{ mg/m}^2\text{d}$  gemessen (Honjo, 1980; Honjo et al., 1982b). Diese Daten stammen aus Tiefen von 400-500m, weshalb diese Flüsse als Abschätzung für eine Tiefe von 150m sicherlich als untere Grenzen zu betrachten sind. In der Norwegischen See wurden in 100m Tiefe hohe Flüsse von  $600\text{-}1000 \text{ mg/m}^2\text{d}$  beobachtet (Bathmann et al., 1991). Driftende Kurzzeitverankerungen in derselben Tiefe in der SE-Weddellsee ergaben Massenflüsse von ca.  $100\text{-}280 \text{ mg/m}^2\text{d}$  (Von Bodungen et al., 1988). Ein Driftfallenexperiment im selben Gebiet ergab im Jahr 1989 in 150m Tiefe Flüsse von  $545\text{-}670 \text{ mg/m}^2\text{d}$  (Martin et al., 1993). Diese Werte stimmen mit den hier ermittelten Daten gut überein, insgesamt deuten die Unterschiede die regionalen Variabilitäten an. (Die POC- und PON-Daten werden in Kap.5 diskutiert.)

Die SE-Gehalte in den Fallenpartikeln weisen verschiedene zeitliche Veränderungen auf (Abb.8), die SE lassen sich qualitativ in mehrere Gruppen aufteilen. Die Restpartikelgehalte der Elemente Al, Co, Fe, Mn, Si, Ti und V sind untereinander positiv korreliert (alle  $r > 0.7$ ). Hohe Gehalte dieser wesentlich von



**Abb.8:** Zeitliche Veränderungen der SE-Gehalte in den Fallenproben [ $\mu\text{mol/g}$ ]. Abszisse in Tagen. Zu den Probenahmeintervallen s. Tab. 1.

terrigenem Material geprägten SE wurden insbesondere zwischen dem 38.-56.Tag beobachtet (Proben 10,11). Ähnliche Verläufe zeigen Mn und Si, allerdings mit breiteren Maxima während des genannten Zeitraumes.

Auch im Pb-Gehalt trat ein Maximum in der zweiten Hälfte der Drift auf, allerdings mit einer kleinen Phasenverschiebung von ca. 9 Tagen relativ zu den zuerst genannten SE. Einen deutlichen Gegensatz bilden P und Cd (Abb.8), deren Restpartikelgehalte zeitlich zwar ebenfalls gut korreliert sind ( $r=0.91$ ); jedoch korrespondieren kleine Cd- und P-Gehalte zeitlich mit den Gehalts-Maxima der zuvor genannten SE.

Die Gehalte der anderen SE zeigen keine signifikanten Interelementkorrelationen. Die Cr-Gehalte nehmen während der Drift tendentiell leicht ab, die Cu- und Zn-Gehalte zeigen keinen zeitlichen Trend. Die Ni-Gehalte der letzten drei Proben lagen deutlich niedriger als zu den übrigen Zeiten. Die Ca- und Mg-Gehalte schwankten während des Experimentes vergleichsweise stark ohne erkennbare stochastische Zusammenhänge mit anderen SE.

Die erhöhten Gehalte der stärker terrigen beeinflussten SE (z.B. Al, Co, Fe, Ti) zu Beginn des Untersuchungszeitraumes sowie in den Proben 10 und 11 deuten auf einen vorübergehend vermehrten Partikelfluß von lithogenem Material hin (s.u.). Die Restpartikel repräsentieren gleichwohl nur bestimmte (variable) Bruchteile der insgesamt in den Fallengefäßen akkumulierten SE-Massen, weil die in den Überständen gelösten SE-Mengen zur Berechnung der Gesamt-SE-Flüsse mitberücksichtigt werden müssen (s.u.).

**Tab.12: Totale Spurenelement-Flüsse in 150 m Tiefe [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ] (Partikelfraktion  $< 200 \mu\text{m}$  und gelöste SE-Anteile). Zeitlich gewichtete, arithmetische Mittelwerte (MW) und Variabilität als Standardabweichung ('sig', 1\*sigma über alle Proben). Zu den Probennahme-Intervallen siehe Tab.1.**

Probe	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	P	Si	Ti	V	Zn
1	7.99	1146	0.040	0.019	0.059	0.500	1.72	211.9	0.072	0.115	0.082	156.2	167.8	0.194	0.032	1.551
2	2.49	3568	0.037	0.006	0.018	0.155	0.82	444.3	0.061	0.056	0.028	254.5	54.9	0.060	0.021	2.378
3	0.66	1628	0.015	0.002	0.007	0.099	0.23	392.1	0.012	0.019	0.003	35.8	19.2	0.021	0.006	0.225
4	0.95	1578	0.019	0.003	0.006	0.139	0.27	404.4	0.011	0.020	0.005	28.3	21.5	0.025	0.006	0.345
5	1.05	1608	0.009	0.002	0.008	0.071	0.30	291.2	0.013	0.015	0.008	19.8	21.7	0.030	0.011	0.240
6	1.42	1559	0.009	0.003	0.014	0.061	0.53	584.5	0.015	0.024	0.007	32.1	23.6	0.035	0.011	0.268
7	0.49	1558	0.012	0.001	0.003	0.044	0.12	612.0	0.006	0.009	0.003	61.3	8.7	0.012	0.003	0.173
8	0.31	1750	0.013	0.001	0.002	0.073	0.08	260.5	0.006	0.008	0.002	50.3	4.9	0.008	0.003	0.170
9	1.18	1714	0.014	0.003	0.006	0.117	0.39	408.4	0.021	0.027	0.007	62.5	30.8	0.032	0.010	0.320
10	7.76	924	0.016	0.017	0.021	0.330	3.55	226.4	0.085	0.127	0.051	165.7	208.4	0.211	0.073	1.276
11	11.60	2202	0.014	0.021	0.025	0.350	3.85	239.4	0.103	0.140	0.111	209.8	275.8	0.239	0.096	1.397
12	2.30	2138	0.012	0.005	0.009	0.150	0.91	233.8	0.061	0.028	0.031	233.3	70.6	0.054	0.021	0.569
13	2.38	773	0.027	0.005	0.010	0.114	0.82	36.3	0.026	0.014	0.017	68.6	35.6	0.052	0.021	0.389
14	4.30	992	0.021	0.009	0.027	0.271	1.68	212.0	0.045	0.031	0.039	83.6	84.8	0.089	0.035	0.798
MW	3.86	1580	0.018	0.008	0.016	0.195	1.38	288.7	0.045	0.051	0.034	116.5	89.6	0.090	0.031	0.764
sig	3.47	693	0.010	0.007	0.015	0.135	1.22	157.2	0.032	0.046	0.033	82.2	83.9	0.079	0.028	0.675

Die partikulären SE-Gehalte und die in den Fallenüberständen gelösten SE-Anteile (s.u.) wurden in Gesamt-Massenflüsse umgerechnet (Tab.12). Dabei wurde angenommen, daß die gesamten in den Probengefäßen akkumulierten SE-Mengen ausschließlich durch Partikeltransport dorthin gelangt sind (vgl. Kap. 4.2.1). Die unterschiedlichen Expositionszeiten der Probengefäße (vgl. Tab.1) wurde bei den Mittelwerten berücksichtigt. Die methodischen Unsicherheiten der SE-Flüsse ( $\leq 18\%$ ) ergeben sich aus der analytischen Reproduzierbarkeit des Aufschlußverfahrens, den Messungen der gelösten SE-Anteile



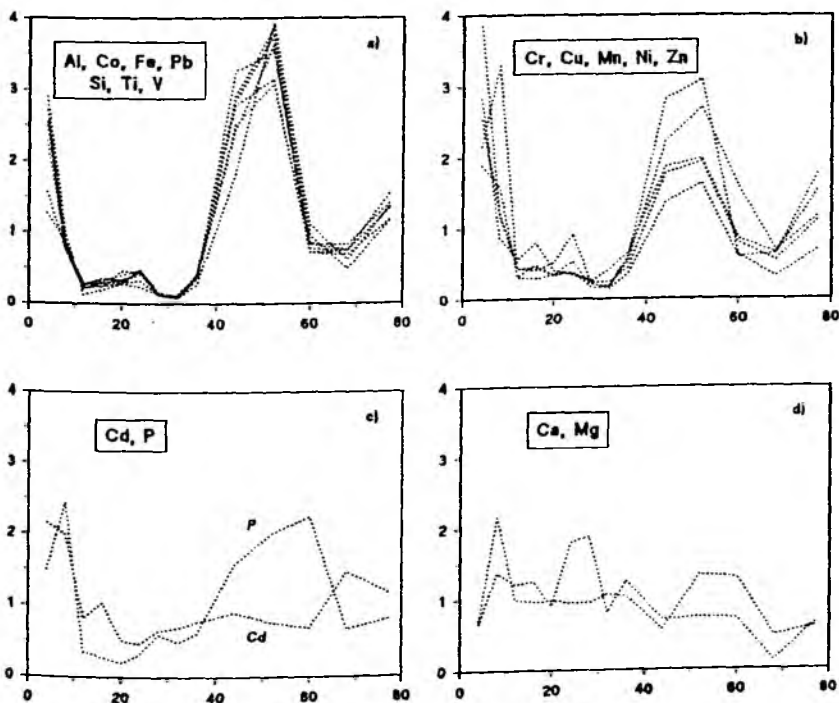
(s.2.5) und der Unsicherheit der Massenflußbestimmungen (s.o.). Partikuläre SE-Transporte wurden für den gemäßigten NO-Atlantik bislang nicht berichtet; auch für die anderen Regionen des Weltozeans sind derartige, oberflächennahe Daten bisher sehr selten.

Da der Austausch der überstehenden Lösungen mit der Umgebung prinzipiell zu einer Unterschätzung der vertikalen SE-Flüsse führen kann (s.u.), sind die in Tab.12 präsentierten SE-Flüsse deshalb als untere Grenzen für die SE-Transporte in 150 m Tiefe zu betrachten (evtl. erforderliche Korrekturen liegen in der Größenordnung von 10%, s.2.4.7).

Die beobachteten SE-Flüsse in 150m Tiefe sind zeitlich sehr variabel ( $CV \approx 50-100\%$ ); sie zeigen verschiedene zeitliche Muster (Abb.9), die als Kriterium zur Gruppierung von SE dienen. Die Gesamtflüsse von Al, Co, Fe, Pb, Si, Ti und V verlaufen annähernd parallel ( $r = 0.86-0.99$ ; Abb.9a) und schwanken um bis zu einer Größenordnung. Neben einem anfänglichen Maximum fallen besonders die hohen Flüsse in der 10. und 11. Probe auf (40.-60.Tag des Experimentes). Die zeitlichen Veränderungen dieser SE-Flüsse entsprechen den Massenflüssen (s.o.).

Ähnlich variabel sind die Flüsse von Cr, Cu, Mn, Ni und Zn, teilweise mit schwächer ausgeprägten Maxima und weniger deutlichen Interlelement-Korrelationen ( $r = 0.67-0.92$ ). Eine strenge Unterteilung zwischen beiden Gruppen erscheint wenig sinnvoll, Übergänge sind eher graduell.

Der Totalfluß von partikulärem P ist gut korreliert mit Mn und Zn ( $r = 0.86$  bzw.  $r = 0.83$ ), nicht jedoch mit Cd ( $r = 0.45$ ; zu Cd/P-Verhältnissen s.u.). Für Cd scheint außer einer schwachen Korrelation mit Zn ( $r = 0.73$ ) kein stochastischer Zusammenhang mit den Vertikalfüssen anderer Elemente zu bestehen. Trotz dieser Unterschiede werden die Gesamtflüsse von Cd und P in Abb.9c gemeinsam dargestellt, da für diese beiden SE im allgemeinen sehr ähnliche Verteilungen im Ozean beobachtet werden (z.B. Boyle, 1988; Bruland et al., 1978). Die hier ermittelten Unterschiede zwischen Cd und P werden in einem gesonderten Kapitel behandelt (5.9). Eine weitere Gruppe bilden die Elemente Ca und Mg, deren Vertikalflüsse ein uneinheitliches zeitliches Muster bilden und weniger schwanken als die der anderen SE.



**Abb.9:** Totale SE-Flüsse in die 14 Fallenproben als Funktion der Zeit in Tagen, zum Vergleich jeweils auf ihre Mittelwerte normiert (dimensionslos). Alle Ordinaten-skalen sind gleich groß. Die Sammelintervalle sind gekennzeichnet.

Ein Teil der zunächst in partikulärer Form in den Probengefäßen gesammelten SE geht dort in Lösung ('Rücklösung'). Diese gelösten SE-Fractionen wurden in früheren Untersuchungen mit Sinkstoffallen nur selten berücksichtigt. In Abhängigkeit vom Ausmaß der Rücklösung in den Partikelproben können vertikale SE-Transportraten jedoch erheblich unterschätzt werden (s.u.).

In der vorliegenden Studie wurden zwischen den verschiedenen SE sehr große Unterschiede bzgl. ihrer gelösten Anteile beobachtet (Mittelwerte 1-97%; Tab.13, vgl. Abb.15). Schon aus diesen Daten geht klar hervor, daß die Gesamtflüsse vieler SE nur dann richtig bestimmt werden können, wenn die Partikel und die überstehenden Lösungen analysiert werden (s. Kap.5).

Kleine Werte weisen Co, Cr, Pb, Si, Ti und V auf (Mittelwerte 1.0-7.8%). Ursachen können, außer Readsorption, hydrolyseresistente Trägermaterialien (kinetischer Term) und/oder schlechte Löslichkeiten einzelner Spezies sein (thermodynamischer Term). Eine eindeutige Unterscheidung ist aufgrund der vorliegenden (Bulk-) Daten nicht möglich. Außer für Pb stellt kontinentales Material für die anderen fünf SE eine bedeutende Quelle nur mäßig löslicher Träger dar (Chester, 1986).

Starke bis fast vollständige Rücklösung wird bei Ca, Cd, Mg und P gefunden (Mittelwerte 69-97%). Diese Beobachtung demonstriert für Cd und P die sehr labile Bindung an das sinkende Material; ähnlich hohe Werte wurden für diese beiden SE auch von anderen berichtet (R. Collier, zit. in Dymond & Lyle, 1985; Knauer & Martin, 1981; Knauer et al., 1984), allerdings wurden in den beiden letztgenannten Untersuchungen offene Zylinder als Fallen eingesetzt. Hohe Rücklösungsanteile von Ca und Mg reflektieren eine gute Löslichkeit von sinkenden Carbonatmineralen in den HCHO-haltigen Fallenüberständen, andere Träger für Ca und Mg sind im vorliegenden Experiment unbedeutend (s.u.). Das molare Ca/Mg-Verhältnis (Mittelwert  $\approx 6$ ) in den Fallenüberständen ist etwa 30mal größer als in der ursprünglich vorgelegten Lösung ( $\approx 0.19$ ) und reflektiert die gegenüber Mg bevorzugte Aufnahme von Ca in biogene Carbonate. Das carbonatische Ca ist in den überstehenden Lösungen geringfügig besser löslich als Mg (Tab.13).

**Tab.13: Driftende Sinkstoffalle im NO-Atlantik.** Prozent-Anteile der gelösten Fraktionen an den insgesamt akkumulierten SE-Massen mit zeitlich gewichteten, arithmetischen Mittelwerten (MW) und Variabilitäten ( $1 \cdot \sigma$  über alle Proben). Zu den Probennahme-Intervallen siehe Tab.1.

Probe	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	P	Si	Ti <sup>6</sup>	V <sup>6</sup>	Zn
1	36.7	93.5	68.7	7.6	0.2	20.5	18.6	83.6	31.5	17.6	0.7	70.7	0.3	0.6	1.0	38.8
2	30.6	99.3	83.6	15.6	0.6	46.8	23.8	96.8	73.2	29.2	2.0	92.3	1.1	2.0	1.6	82.1
3	21.4	99.4	89.2	16.9	1.1	67.3	13.5	98.8	45.4	33.5	8.2	82.5	2.8	5.8	5.9	55.7
4	33.1	99.4	89.0	23.0	2.0	73.7	22.0	99.0	38.6	27.6	7.4	73.4	2.2	4.9	5.6	64.9
5	28.4	99.6	75.9	5.0	2.4	50.4	22.1	97.4	21.3	15.9	3.7	58.4	2.3	4.0	3.0	31.0
6	34.0	99.0	67.5	5.2	1.8	30.2	22.7	98.6	27.7	16.2	6.2	68.0	2.2	3.4	2.9	29.3
7	37.9	99.9	93.3	11.6	1.2	72.2	14.5	99.5	64.2	32.4	8.8	95.0	4.6	1.0	11.1	61.4
8	35.2	99.9	95.4	19.9	1.8	86.7	13.0	99.3	66.8	47.8	11.0	96.0	12.1	1.5	12.5	76.9
9	25.2	99.6	84.0	5.1	0.9	64.2	21.2	98.1	48.4	19.9	2.9	86.8	2.6	3.8	3.3	45.3
10	20.4	94.8	56.1	1.6	0.1	20.1	37.5	83.4	20.1	2.4	0.4	75.7	0.2	0.3	0.2	17.9
11	34.7	97.0	36.7	1.6	0.2	10.9	34.1	80.3	17.8	1.3	0.1	78.8	0.1	0.3	0.2	12.5
12	26.6	99.0	58.0	6.4	1.6	43.2	35.6	90.7	62.9	29.2	1.1	91.9	0.6	1.1	0.8	43.7
13	32.7	97.2	77.5	7.9	1.8	21.8	35.5	63.3	22.6	17.5	3.6	67.0	0.8	1.2	0.8	9.7
14	35.1	95.8	58.5	2.3	0.3	43.4	42.1	83.8	11.3	16.9	0.2	58.5	0.3	0.6	0.4	22.1
MW	30.7	97.1	69.3	7.8	1.0	41.6	28.7	88.1	35.8	19.7	3.2	77.0	1.8	1.8	2.7	36.5
sigma	5.6	2.1	17.0	7.0	0.8	23.7	9.7	10.7	20.8	12.4	3.7	12.9	3.1	1.8	4.0	23.4

<sup>6</sup> Konzentrationen in den überstehenden Lösungen der Fallenproben im Bereich der ICP-Detektionsgrenzen; die Prozentanteile sind deshalb nur Obergrenzen.

Cu, Ni und Zn weisen mittlere Rücklösungsanteile von 42, 20 und 37% auf. Da auch für diese SE eine überwiegende Assoziation mit organischem Material vermutet wird (s.u., vgl. Collier & Edmond, 1984; Fischer et al., 1986; Noriki & Tsunogai, 1992), läßt dies auf eine stärkere Bindung in/an der Trägerphase schließen als beispielsweise bei Cd. Grundsätzlich können partikulär gebundene SE-Anteile auch durch sekundäre Prozesse erhöht werden. Allerdings konnte ein intermediäres Maximum in der Desorptionsisotherme bisher nur für Cu an frischem Plankton nachgewiesen werden (handgezogene Netzproben; Collier & Edmond, 1984). Im gegenseitigen Vergleich von Cu, Ni und Zn ist die Rücklösung bei Ni am kleinsten, während an pazifischen Planktonproben gerade das Gegenteil festgestellt wurde (ibid.). Sicherlich führen die unterschiedlichen Probennahmetechniken (Netzfänge vs. IfM-Fälle) dazu, daß die Daten nur beschränkt miteinander vergleichbar sind. Zudem ist dies auch durch die unterschiedlichen Matrices der Proben zurückzuführen (Netzfänge in Meerwasser vs. Fallenproben in HCHO-haltigem Medium). Die Unterschiede können jedoch auch anzeigen, daß der partikuläre Transport einzelner SE regionalen Schwankungen unterliegt (z.B.: Artenspektren der partikelproduzierenden Organismen, Art der eingetragenen Partikel, Tiefenwasserkonzentrationen einzelner SE und Upwelling-Raten).

Auch Al, Fe und Mn sind zu beträchtlichen Anteilen gelöst (31, 29 bzw. 36%). Besonders für Al ist dies ein unerwartetes Ergebnis, welches weitreichende Konsequenzen nach sich zieht (s. Diskussion). Daten zu gelösten SE-Fractionen in (driftenden) Sinkstoffallen sind in der Literatur selten. In Tiefen bis zu 250m wurden für Fe gelöste Anteile von <10% bzw. 0.3-11% berichtet, für Mn Werte von >80% bzw. 0.3-21% (O-Pazifik; Knauer et al., 1984; Landing & Bruland, 1987). Inwieweit diese Befunde allein unterschiedliche Partikelkompositionen oder auch experimentell bedingte Unterschiede ('Multitrap' mit offenen Zylindern vs. geschlossene IfM-Fälle, chem. Zusammensetzung der vorgelegten Lösungen) widerspiegeln, ist unsicher. Hier sollten weitere Experimente durchgeführt werden; vor allem im Hinblick auf Verluste durch herausdiffundierende Bestandteile aus den verschiedenen Fallentypen.

## DISKUSSION

### 4 ZUR ZENTRIFUGATION VON SPM

Die Anreicherung von SPM mittels Durchlaufzentrifugation ermöglicht die Verarbeitung großer Proben-volumina. Dabei dürfen die Proben (Wasser und SPM-Fracht) weder im Bereich der Wasserzuführung noch in der Zentrifuge selbst kontaminiert werden. Diese beiden Aspekte werden separat behandelt.

Die Partikelproben-Qualität läßt sich durch den direkten Vergleich von Zentrifugation und Filtration bewerten. Hierzu liegen nur wenige Untersuchungen vor. Für Süßwasser mit extrem hohen Partikel-frachten ( $75\text{--}575\text{ mg/dm}^3$ ; Horowitz, 1986) wurde gute Übereinstimmung in den partikulären Gehalten von 11 SE gefunden. Der Vergleich von Standardfiltration mit niedertouriger (Batch-) Zentrifugation ( $2650\times g$ ) ergab Abweichungen von  $< 5\%$  (ibid.). Ähnliche Ergebnisse wurden für estuarine Proben berichtet, die filtrierten und zentrifugierten Partikelgehalte von Fe, Mn, Zn, Cu und Pb unterschieden sich um 20% oder weniger. Allerdings wurde die Zentrifugation für SPM-Konzentrationen von  $< 2\text{ mg/dm}^3$  bevorzugt (Etcheber & Jouanneau, 1980). In küstennahen Proben ( $[\text{SPM}] = 10\text{--}50\text{ mg/dm}^3$ ) wurde jedoch eine Abhängigkeit von der verwendeten Anreicherungstechnik festgestellt (Filtration *vs.* Zentrifugation), Unterschiede in den partikulären Gehalten von bis zu 100% wurden für Cu, Cd, Zn und Pb beobachtet (Duinker et al., 1979). Diese Autoren schließen auf verschiedene Partikelfractionen, die mit den beiden Techniken gesammelt werden.

Die in den o.g. Untersuchungen eingesetzten Zentrifugen haben kleinere Zentrifugalbeschleunigungen ( $\leq 10000\times g$ ) als die KPS-Zentrifuge ( $18000\times g$ ). Unter der Annahme von *in-situ* Partikeldichten zwischen  $1.1\text{ g/cm}^3$  (Mittelwert für ozeanisches Phytoplankton; Mitchell et al., 1989) und  $1.8\text{ g/cm}^3$  (küstennahes SPM; Van Der Sloot & Duinker, 1981) läßt sich abschätzen, daß mit der KPS-Zentrifuge Partikel mit einem Durchmesser von  $0.3\text{--}0.1\text{ }\mu\text{m}$  noch zurückgehalten werden sollten (Stokes-Ansatz; Steinness, 1980). Aufgrund der hohen Beschleunigung der KPS-Zentrifuge sind deshalb keine Unterschiede zwischen Filtration und Zentrifugation zu erwarten (zur experimentellen Verifikation: s.u.).

#### 4.1 Effektivität der Zentrifuge

Die Zentrifuge wird unter ozeanischen Einsatzbedingungen mit Durchflußraten von  $0.7\text{--}1.2\text{ m}^3/\text{h}$  betrieben. Partikeldurchbruch ist dabei nicht festgestellt worden, wie gravimetrische Untersuchungen im Zentrifugat zeigen. Dazu wurden bei verschiedenen Volumenströmen je 10 Membranfilter (Nuclepore,  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ) mit jeweils  $8\text{--}10\text{ dm}^3$  des Zentrifugats belegt. Da die Gewichte der beladenen Filter von den Leergewichten nicht zu unterscheiden sind (Differenzen  $< 2\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ ), wird gefolgert, daß während der Zentrifugation nur unsignifikante Partikelmassen verlorengehen.

Zur Überprüfung von evtl. auftretender Freisetzung von Partikeln innerhalb der Zentrifuge (z.B. Abrieb) wurden zwölf mit Zentrifugat beladene Membranfilter (je  $2\text{--}10\text{ dm}^3$ ) auf ihre Gehalte von 18 SE (vgl. Tab.3) untersucht. Alle Werte sind (innerhalb der analytischen Unsicherheiten) mit den Filter-Blindwerten identisch, für die meisten SE liegen diese Werte unterhalb der Nachweisgrenzen bei der ICP-AES. Hier muß besonders erwähnt werden, daß auch für Ti keine erhöhten Werte im Zentrifugat nachgewiesen werden können, obwohl

einige Bauteile des Probeneinlaßsystems (Abb.3) aus hochreinem Ti gefertigt sind. (Auch durch mehrtägiges Auslaugen der Ti-Teile mit MQW konnte keine Ti-Freisetzung nachgewiesen werden.)

Die Analyse von mit dem KPS gewonnenen Partikeldaten setzt voraus, daß die Pumpe und das Leitungssystem selbst keine Störung für die Partikel darstellen. Zur Überprüfung wurden im offenen Atlantik SPM-Konzentrationen in Proben aus dem Pumpsystem bestimmt und mit unabhängig genommenen Schöpferproben (7m Tiefe) verglichen (jew. 10 Filter, 2-4 dm<sup>3</sup>). Die Wägung ergab gut übereinstimmende SPM-Konzentrationen ( $\pm 1\sigma$ ) von  $211 \pm 35 \mu\text{g/dm}^3$  (Schöpfer) und  $194 \pm 22 \mu\text{g/dm}^3$  (in-line Proben). Demnach passieren die suspendierten Partikel (bzgl. ihrer Masse) den Probenezufuhr-Teil des KPS unverändert.

Die vorgestellten gravimetrischen und chemischen Daten belegen, daß Verluste sowohl von Partikeln als auch von SE während der Zentrifugation nicht auftreten; Zentrifugation und Standardfiltration sind einander somit direkt vergleichbar. Die Beeinflussung von Partikeln (durch Bruch bzw. Zell-Lysis) innerhalb des gesamten KPS ist höchstens so groß wie bei der Filtration von Proben, die durch andere Techniken erhalten wurden (z.B. Schöpfer). Lichtmikroskopische Inspektion von Zentrifugenproben zeigt, daß größere Partikel manchmal zerbrochen sind.

#### 4.1.2 Chemische Integrität von Zentrifugen-Proben

Ein weiteres Kriterium zur Bewertung der neuen Probennahmetechnik für ozeanisches SPM liefert der Vergleich von SE-Gehalten in zentrifugierten bzw. filtrierten Proben. Hierzu wurde atlantisches Oberflächen-SPM mit drei verschiedenen Verfahren angereichert. Filtrierte SPM-Proben aus Schöpfern werden mit zentrifugierten bzw. filtrierten KPS-Proben aus demselben Gebiet verglichen (Tab.14). Es besteht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den einzelnen Probennahmetechniken. Die Ergebnisse erlauben zwei wichtige Schlußfolgerungen. i) Innerhalb des Pumpsystems liefern Zentrifugation und Filtration identische partikuläre SE-Gehalte für ausgewählte SE wie Mn, Fe, Zn, Cd, Al und Ba (Tab.14, Sp.1 + 2).

**Tab.14: SE-Gehalte bei verschiedenen Probennahmetechniken [ $\mu\text{mol/g}$ ]: Schöpferproben (Spalte 2) werden mit SPM-Daten aus dem KPS verglichen (Zentrifugation: Spalte 3; in-line-Filtration: Spalte 4).**

	Externe Schöpferproben <sup>a</sup> (n=3)		Pumpsystem Zentrifugenproben <sup>b</sup> (n=3)		Pumpsystem Filtrierte Proben <sup>c</sup> (n=5)	
	X	$\sigma$	X	$\sigma$	X	$\sigma$
Mn	32.4	$\pm 1.1$	33.1	$\pm 0.8$	33.8	$\pm 1.0$
Fe	210.0	$\pm 15.4$	209.1	$\pm 0.6$	207.9	$\pm 5.2$
Zn	118.3	$\pm 8.0$	111.6	$\pm 2.6$	111.0	$\pm 1.5$
Cd	26.9	$\pm 3.1$	28.2	$\pm 1.0$	29.4	$\pm 1.1$
Ba	n.b.		76.1	$\pm 3.2$	72.8	$\pm 3.9$
Al	367.2	$\pm 11.3$	351.9	$\pm 16.5$	347.8	$\pm 9.0$

a) 3 Filter, jew. 5 dm<sup>3</sup>, Schöpfertiefe 7m; b) 3 Splits einer Atlantikprobeprobe; c) 5 Filter, jew. 2-4 dm<sup>3</sup>; alle Filter und Splits wurden einzeln untersucht, die Gehalte dann gemittelt (mit 1 $\cdot\sigma$ -Unsicherheiten für die Prozedur). n.b. - nicht bestimmt.

Eine mögliche Veränderung von Partikeln innerhalb des KPS kann auf diesem Wege zwar nicht ausgeschlossen werden, die Konsistenz der beiden Techniken zur Partikelanreicherung ist jedoch gegeben. ii) Der Vergleich von innerhalb des KPS angereicherten Proben mit den unabhängig gewonnenen Schöpferproben zeigt, daß die partikulären Gehalte von Mn, Fe, Zn, Cd und Al durch das KPS nicht beeinflußt werden (Tab.14, Sp.2 + 4). Obwohl dieser Vergleich auf sechs SE beschränkt ist, scheinen Kontaminationsprobleme nur von untergeordneter Bedeutung zu sein, wie auch Untersuchungen zu gelösten SE und zu organischen Spurenstoffen zeigen (Kremling & Pohl, 1989; Schulz-Bull et al., 1991).

Die oben beschriebenen Leistungsdaten zur Effektivität der Zentrifuge in Verbindung mit den chemischen Analysen des partikulären Materials erlauben den Schluß, das die Zentrifuge die Anreicherung von unverändertem und unkontaminiertem SPM ermöglicht (Schüßler & Kremling, 1993). Diese Behauptung gilt, solange zum Vergleich die vielfach angewendete Standard-Membranfiltration herangezogen wird. Die mechanischen Kräfte, denen das partikuläre Material während der Filtration bzw. der Zentrifugation ausgesetzt ist, sind demnach von ähnlicher Stärke. Die hier vorgestellte Zentrifugen-Technik ist deshalb eine zuverlässige Alternative zur Standard-Filtration.

## 5 DRIFTENDE SINKSTOFFALLE IM NO-ATLANTIK

### 5.1 Allgemeines

Die Bestimmung des vertikalen Partikelflusses mittels Sinkstoffallen basiert auf der grundlegenden Annahme, daß der Massenfluß in die Probengefäße ausschließlich über den vertikalen Transport von *Partikeln* erfolgt.

Ein Teil des sedimentierten Materials wird dort abgebaut und geht in Lösung. Entsprechendes ist auch für SE anzunehmen; die über die Werte des umgebenden Meerwassers hinausgehenden SE-Konzentrationen in den überstehenden Lösungen sind ausschließlich durch partikulären Transport bedingt. Konsequenterweise müssen dann nicht nur die zu untersuchenden Substanzen oder Elemente in den (nach der Bergung der Falle noch verbliebenen) Partikeln, sondern auch in den überstehenden Lösungen bestimmt werden (im Folgenden auch als 'Überstände' bezeichnet). Der ebenfalls verwendete Begriff der 'gelösten SE-Konzentrationen' bezieht sich auf eben diese überstehenden Lösungen in den Probengefäßen der Sinkstoffalle. (Die gelöste Phase in den Fallenüberständen repräsentiert allein die über die Werte im umgebenden Meerwasser hinausgehenden SE-Konzentrationen.)

Der (teilweise) Abbau von in Fallenproben gesammelten Partikeln und die meist damit einhergehende Freisetzung von SE in die gelöste Phase wird im folgenden als 'Rücklösung' bzw. 'Remobilisierung' bezeichnet. Darin kommt die zuvor genannte Annahme zum Ausdruck, jegliches Material in den Fallengläsern sei originär in partikulärer Form dorthin gelangt. Diese Rücklösungstendenzen für SE sind in Abhängigkeit von ihren chemischen Eigenschaften, ihrem Bindungszustand in der jeweiligen Transportphase und der Probenmatrix unterschiedlich stark ausgeprägt. Daneben ist die Labilität der Partikel selbst wichtig, die teilweise durch physikalische, hauptsächlich aber durch chemische und mikrobielle Faktoren beeinflusst wird.

Die Abgrenzung von 'Partikeln' gegenüber der gelösten Phase durch Filtration über Membranen mit einer nominalen Porenweite von  $0.4\ \mu\text{m}$  folgt der üblicherweise vorgenommenen Separation, stellt jedoch eine eher an experimentellen Grenzen orientierte, etwas willkürliche Definition dar (z.B. Hurd & Spencer, 1991). Eine derartige Festlegung wird auch durch das Untersuchungsziel mitbestimmt. Für sinkende Partikel erscheint eine Grenze bei  $0.4\ \mu\text{m}$  sinnvoll (Henrichs, 1991). Die Größenklasse der in dieser Studie untersuchten Partikelfraktion wird nach oben durch ein  $200\ \mu\text{m}$ -Sieb limitiert.

Eine Sinkstoffalle bewirkt eine künstliche Anreicherung von partikulärem Material und erzeugt chemische Gradienten, die in der betrachteten Wassertiefe ansonsten nicht auftreten. Wegen der o.g. Rücklösungseffekte ist also zwischen der insgesamt durch Vertikalfuß akkumulierten Masse an partikulärem Material und den schließlich verbliebenen Restpartikeln in einer Probe zu unterscheiden. Dies gilt auch für die hier untersuchten SE und, nach entsprechender Umrechnung, für deren Transportraten (totale resp. restpartikuläre Flüsse). Während die Verteilung zwischen Restpartikeln und überstehenden Lösungen für SE meßtechnisch zugänglich ist, kann der gesamt-partikuläre Massenfluß experimentell nicht bestimmt werden, sondern nur durch geeignete Parametrisierungen abgeschätzt werden. Diese Berechnungen werden m.H. der SE-Daten durchgeführt und diskutiert.

Die in Fallenexperimenten zu beobachtenden SE-Verteilungen zwischen Restpartikeln und Überständen sind von externen (Temperatur, Druck, *in-situ*-Verweilzeit und Lagerungszeit der Proben nach der Bergung) sowie experimentell bedingten Parametern abhängig; letztere beeinhalten im wesentlichen die chemischen Gradienten in den Probengläsern (s.o.) und die daraus resultierenden physikalisch-chemischen Bedingungen, denen eine bestimmte Probe ausgesetzt wird (Diffusionspotential, pH-Wert, Ionenstärke etc.). Während der Expositionszeit eines Probengefäßes verändern sich diese Bedingungen, da

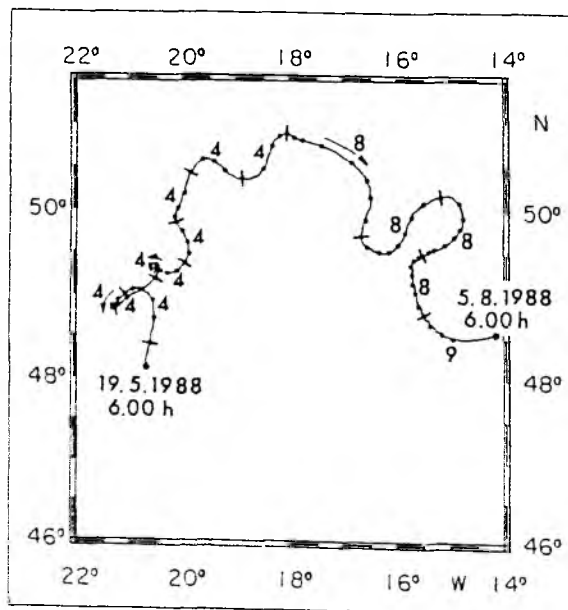
neues Material (meist mit zeitlich variablen Raten) in die Falle sinkt. Demnach sind die mittleren SE-Verteilungen zwischen Restpartikeln und Überständen in ihrer Quantität höchstens innerhalb einer Probenserie *einer* Falle, nicht aber zwischen verschiedenen Experimenten direkt miteinander vergleichbar.

Es sei deshalb darauf hingewiesen, daß die hier vorgestellten Daten mit den meisten anderen Fallenstudien nur schwer vergleichbar sind, da in den Untersuchungen anderer Autoren die gelöste Phase oft vernachlässigt wurde. An entsprechenden Multi-SE-Untersuchungen existieren bisher lediglich eine Studie aus dem tiefen Madeira-Becken (Kremling & Streu, im Druck) sowie Daten aus dem NO-Atlantik (nordöstlich der Azoren in 150m Tiefe; Kremling, unveröff.). Die hier vorgestellten Daten sollen deshalb auch als Hilfestellung für andere, systematische Untersuchungen dienen. So werden die in dieser Arbeit vorgestellten Daten z.B. die JGOFS-Langzeitstudie zur Variabilität im Partikelfluß um eine wichtige Tiefenstufe ergänzen.

Die in diesem Experiment bestimmten Meßdaten repräsentieren für alle 14 Proben jeweils Mittelwerte über die Probennahmeintervalle (4-9 Tage). Diagramme mit zeitlichen Abzissen müßten deshalb streng als Balkengrafiken dargestellt werden. Wenn stattdessen Streu- und Liniendiagramme verwendet werden, erfolgt dies allein aus Gründen der Übersichtlichkeit und impliziert keinesfalls Stetigkeit in den Daten.

## 5.2 Hydrographische und meteorologische Randbedingungen

Die Trajektorie der treibenden Sinkstoffalle wurde durch Satellitenortungen bestimmt (Abb.10; Tab.1). Während ihrer dreimonatigen Drift folgte die Falle insgesamt einer antizyklonalen Bewegung. Eine kleinere Auflösung zeigt aber, daß dieses Verhalten das Resultat einander abwechselnder antizyklonaler und zyklonaler Einflüsse ist (Abb.10). Das Driftgebiet liegt in einer Zone variabler Oberflächenzirkulation, der 'eddy-zone' südlich der Subpolarfront (Leach, 1990; vgl. Krauss, 1986). Daher



**Abb.10: Satellitengeortete Trajektorie der driftenden Sinkstoffalle im NO-Atlantik.** (ARGOS-System, basierend auf 3-Stunden-Mittelwerten). Probengefäßwechsel und Tagespositionen sind gekennzeichnet (Striche bzw. Punkte auf der Trajektorie, jew. 0600 UTC, die Positionen der letzten vier Tage wurden nicht erfaßt). Zahlen: Expositionsdauer der Proben in Tagen (weitere Daten zur Probennahme in Tab.1).

sind bei Wirbeln unterschiedlichen Drehsinnes auch verschiedene Wasserkörper zu erwarten. Zudem können bei zyklonalen Wirbeln durch divergenzbedingten Auftrieb die biogeo-chemischen Bedingungen in der Umgebung der Falle kurzzeitig verändert werden. Die vorgestellte Untersuchung kann also nicht



streng im Sinne eines Lagrange-Ansatzes betrachtet werden. Das Ausmaß dieser Unschärfe ist nicht quantifizierbar, da hydrographische Parameter nicht erfaßt wurden.

Für ca. 60% des Untersuchungszeitraumes steht die Drift der Falle nicht im Widerspruch zur dynamischen Topographie aus Satellitendaten (D.Stammer, pers. Mitt.). Jedoch liegen die Differenzen der dynamischen Höhen im Bereich der Meßgenauigkeit des Verfahrens, so daß eine positive Korrelation nicht nachgewiesen werden kann.

Ein direkter Windantrieb des Drifters kann aufgrund der vorliegenden meteorologischen Daten nicht festgestellt werden (Seewetteramt, 1990). Die berechneten Driftgeschwindigkeiten der Verankerung von 9-31 cm/s (Probenmittelwerte; vgl. Tab.1) stimmen gut mit absoluten Oberflächenströmungsgeschwindigkeiten aus anderen Quellen überein (10-15 cm/s aus Driftbojen: Krauss, 1986; 15-25 cm/s geostrophisch: Sy, 1988; um 28 cm/s aus Schiffsdriften: Emery & Meinke, 1986). Daraus wird abgeleitet, daß die Falle überwiegend den Einflüssen der Strömung unterlag.

### 5.3 Hauptkomponenten des vertikalen Partikelflusses

Der vertikale Materialfluß in der Wassersäule wird von drei authigenen und einer lithogenen Hauptkomponenten getragen. Diese sind biogene Carbonate der kalkschalenbildenden Organismen, biogenes Silikat ('Opal') und organisches Material ('OM'); das lithogene Material (LM) stammt aus externen Quellen (zur Berechnung s.2.4.8). Diese Betrachtungsweise wurde in vielen Untersuchungen verwendet, um räumliche und zeitliche Veränderungen im vertikalen Massenfluß und charakteristische Einflußgrößen zu beschreiben (z.B. Brewer et al., 1980; Honjo et al., 1982a,b; Masuzawa et al., 1989; Noriki et al., 1985a,b; Noriki & Tsunogai, 1986; Walsh et al., 1988). Werden in Studien mit Sinkstoffallen ausschließlich die Restpartikel untersucht, so können die Hauptkomponenten durch chemische Analysen weniger Parameter abgeschätzt werden (vgl. Hurd & Spencer, 1991). Prinzipiell läßt sich ein solches Verfahren auch anwenden, wenn die überstehenden Lösungen mitanalysiert werden (d.h. eine bessere Näherung der 'wahren' Transportraten angestrebt wird). Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt, vor dem Gesamtmassenfluß und seinen zeitlichen Veränderungen werden zunächst die Flüsse der vier Hauptkomponenten separat vorgestellt.

#### Organischer Kohlenstoff und Stickstoff

Die in diesem Experiment bestimmten POC-Flüsse (Tab.11, Abb.11) könnten die wahren  $C_{org}$ -Transportraten überschätzen, da die Proben mit Formalin (HCHO) versetzt waren (Knauer et al., 1984). Da hier keine unkonservierte Fallenprobe als Referenz verfügbar ist, werden die ermittelten POC-Flüsse als Näherung verwendet. Ebenfalls können HCHO-Zusätze den POC-Fluß verfälschen (und zwar zu höheren Werten), die C/N-Verhältnisse werden jedoch durch diese Art der Konservierung nicht signifikant beeinflusst (ibid.; da die konservierende Wirkung von HCHO zu einem Verbrauch des Biozids führt, vornehmlich über den Einbau an freie Amino-N-Funktionen, wären deshalb prinzipiell höhere C/N-Werte in formalinhaltigen Lösungen zu erwarten.) In den Proben 1-2 und 10-14 wurden Schwimmer gefunden (fast ausschließlich Salpen). Es ist jedoch kein systematischer Einfluß auf den POC-Fluß erkennbar, da diese Artefakte sowohl in Proben mit hohen als auch mit niedrigen POC-Flüssen gefunden wurden (Abb.11). Das Problem 'kryptischer Schwimmer' (Michaels et al., 1990) bleibt davon unberührt und erschwert nur die Festlegung absoluter C-Transporte.

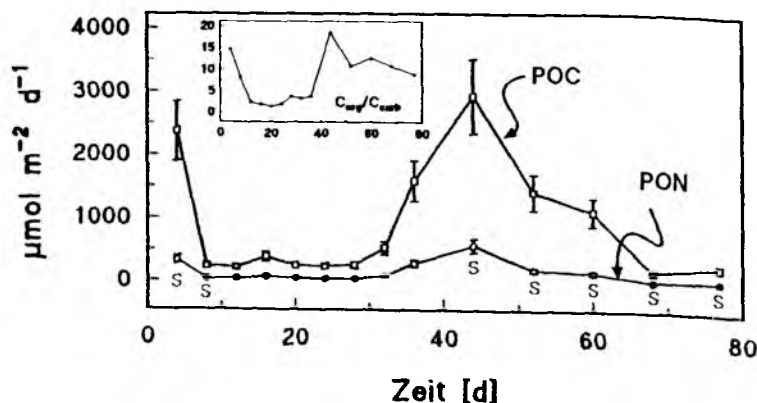
Der POC-Fluß war während des Untersuchungszeitraumes sehr variabel mit Schwankungen um bis zu einer Größenordnung (Abb.11, vgl.Tab.11). Vergleichsweise hohe Raten von  $\approx 2400 \mu\text{mol/m}^2\text{d}$  zu Beginn der Drift (20.-24.Mai) wurden von einer 28-tägigen Periode geringer POC-Flüsse gefolgt ( $200-500 \mu\text{mol/}$

$\text{m}^2\text{d}$ ). In den Proben 9-12 (21.6.-19.7.) wurden deutlich höhere Flüsse bestimmt ( $1100\text{-}2900 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ), die Werte in den letzten beiden Proben (19.7.-5.8.) sind ähnlich klein wie in Periode Ende Mai bis Mitte Juni (Abb.11).

Für sinkende Partikel wurden in verschiedenen Meeresgebieten lineare V/P-Relationen mit Werten von  $0.5\text{-}4 \text{ nmol}/\mu\text{mol}$  gefunden (Shiller & Boyle, 1987 und Zitate darin). Diese Beziehung kann als Indikator für die Produktionssituation verwendet werden, kleinere V/P-Werte sind dabei unter Hochproduktionsbedingungen anzutreffen (*ibid.*). Die Steigung der linearen V/P-Relation für dieses Experiment ist relativ klein ( $0.3 \text{ nmol}/\mu\text{mol}$ , individuelle V/P-Quotienten  $< 0.6 \text{ nmol}/\mu\text{mol}$ ). Daraus läßt sich abschätzen, daß die biologische Produktion während des Driftexperimentes generell hoch war. Hohe Produktion in der Deckschicht in Verbindung mit schnellen zeitlichen Fluktuationen im POC-Fluß in 150m Tiefe läßt auf schnelle Veränderungen in der Abbaugeschwindigkeit von sinkendem, organischem Material nahe der Oberfläche schließen. Dieses Ergebnis deckt sich mit Resultaten bei der Abschätzung der gesamten  $C_{\text{org}}$ -Flüsse (s.folgender Abschnitt).

Ein Jahr nach dieser Driftstudie fanden Martin et al. (1993; 3 Kurzzeit-Drifter mit offenen Zylindern in 150m Tiefe, Mai 1989) im selben Gebiet POC-Flüsse von  $\approx 9800 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$  (Faktor 3-55 höher als in dieser Arbeit), bemerkenswerterweise ohne nennenswerte zeitliche Schwankungen bei gleichzeitig hoher Variabilität in der Primärproduktion (Chipman et al., 1993), also gerade der spiegelbildlichen Konstellation wie im hier vorgestellten Experiment.

Die großen Differenzen in den absoluten POC-Flüssen sind z.T. dadurch erklärlich, daß die Fallen von Martin et al. (1993) bereits nach wenigen Tagen geborgen und die Partikelproben dann sofort aufgearbeitet wurden, d.h. die Zeitspanne für mögliche Umwandlungsprozesse des partikulären organischen Materials viel kleiner war als im vorliegenden Experiment (Umwandlung steht hier für die Bildung von gelöstem Kohlenstoff in den Probengefäßen; vgl. folgender Abschnitt). Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen POC-Flüsse kann in der zeitlichen Versetzung der beiden Experimente liegen (1 Jahr). Die zeitliche Entwicklung der Produktionssituation (Zustand der Planktonblüte) im NO-Atlantik ist von Jahr zu Jahr verschieden (Ducklow & Harris, 1993; W.Koeve, pers.Mitt. 1993), zudem ist die Vorstellung einer im Frühjahr gleichförmig nach Norden vorrückenden Zone hoher Produktion bzw. Sedimentation unzutreffend; das Bild von relativ kurzlebigen und kleinräumigen Flecken mit hoher Produktion erscheint (für den NO-Atlantik) eher angemessen ('patchiness'; *ibid.*). Daraus folgt, daß auch für eine bestimmte Region und Saison die jährlichen Unterschiede in den POC-Transportraten höchstens in ihrer



**Abb.11: Restpartikuläre Flüsse von organischem Kohlenstoff und Stickstoff (POC und PON; offene Symbole). Fehlerbalken für  $p < 0.05$ . Proben, in denen Schwimmer gefunden wurden, sind mit 'S' gekennzeichnet. Einfügung: Zeitliche Veränderungen der Kohlenstoffflüsse in organischem relativ zu carbonatischem Material (s.Text).**

Größenordnung miteinander verglichen werden können. Fallenstudien in anderen, nicht-oligotrophen Meeresgebieten ergaben POC-Flüsse von  $\approx 5000 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$  (Karl et al., 1991; Knauer et al., 1979, 1984; Martin et al., 1987; Murray et al., 1989).

Aus diesen Vergleichen wird deshalb gefolgert, daß im vorliegenden Experiment zweimal ein drastischer Rückgang im POC-Fluß stattgefunden hat (d.h. die 'Peaks' in Abb.11 weisen jew. auf 'normale' Situationen hin, die von Phasen relativ niedriger POC-Flüsse gefolgt werden). Der erste Rückgang im POC-Fluß wird auch in den  $C_{\text{org}}/C_{\text{carb}}$ -Verhältnissen abgebildet (s.u.). Es wird auch gefolgert, daß ausgeprägte zwischenjährige Unterschiede in der Variabilität des POC-Flusses nahe der Oberfläche existieren (zu POC-Relationen mit den SE s.5.4 und 6.2).

Für C/N-Verhältnisse in sinkendem Material (75-250m Tiefe) wurden aus verschiedenen Gebieten Werte von 6.5-11 berichtet (Bishop et al., 1978; Knauer et al., 1979, 1984; Martin et al., 1987, 1993; Murray et al., 1989). Im Vergleich liegen die hier beobachteten C/N-Werte (5.1-7.6) im unteren Bereich und stimmen mit den Daten aus dem Jahr 1989 überein (Mittelwert 6.5; Martin et al., 1993). Sie lassen auf sehr frisches OM in den Fallenproben schließen, eine höhere Recyclinggeschwindigkeit von N relativ zu C auch in HCHO-haltigem Medium vorausgesetzt.

### Abschätzung des totalen $C_{\text{org}}$ -Flusses

Die durch Abbau aus sinkenden Partikeln freigesetzte  $C_{\text{org}}$ -Menge kann in Form von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) oder als anorganische C-Spezies ( $\text{TCO}_2$ ) vorliegen. Im Gegensatz zu den anderen Hauptkomponenten des Partikelflusses kann jedoch die Bestimmung von DOC in den Überständen a) durch die stets wechselnde Matrix (unterschiedliche Massenflüsse u.a.) und b) durch die oft eingesetzten, C-haltigen Konservierungsmittel (Formalin, Glutaraldehyd) gestört werden (Feely et al., 1991). Es wird deshalb hier der Versuch unternommen, den Gesamt-OM-Fluß durch geeignete Parametrisierungen des gelösten Anteils abzuschätzen. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Berechnungen sich auf die SE-Verteilungen zwischen den Restpartikeln und den Überständen stützen. Diese Abschätzungen sind spezifisch für das hier vorgestellte Experiment, sie können nur im Prinzip, nicht aber in ihrer Quantität auf andere Untersuchungen übertragen werden. Der Vergleich der geschätzten Gesamt-OM-Flüsse mit unabhängig bestimmten Werten für die Exportproduktion sollte es erlauben, a) die Messungen zu bewerten, und b) das Potential von SE zur Parametrisierung biogen induzierter Prozesse zu untersuchen. Entsprechend der weiter oben beschriebenen Definitionen wird hier zwischen dem gemessenen, restpartikulärem POC-Fluß (FPOC) und dem geschätzten Gesamtfluß an organischem Kohlenstoff unterschieden (FTOC).

**Modell 1:** Unter der Annahme, daß der Abbau von partikulärem  $C_{\text{org}}$  und von SE in den Fallenproben einander proportional sind (d.h. SE- und  $C_{\text{org}}$ -Abbau gleich schnell verlaufen), kann die aus den Partikeln freigesetzte  $C_{\text{org}}$ -Menge berechnet werden, da drei der vier Variablen aus den Messungen bekannt sind (totale und restpartikuläre SE-Flüsse,  $F_{\text{tot}}$  bzw.  $F_{\text{rp}}$ , und der restpartikuläre  $C_{\text{org}}$ -Fluß, FPOC). Terrigene Komponenten tragen im allgemeinen schlechter lösliche SE-Fractionen zum Vertikalfluß bei (silikatisches Material), die SE-Flüsse werden deshalb um diese Anteile korrigiert, so daß nur die an biogene Partikel gebundenen SE berücksichtigt werden. (Diese Korrektur ist möglich, da die lithogenen Flüsse *via* Normalisierung bestimmt wurden, s.5.7)

$$\text{FTOC} = \{ F_{\text{nt}} / (F_{\text{rp}} - F_{\text{terr}}) \} * \text{FPOC}$$

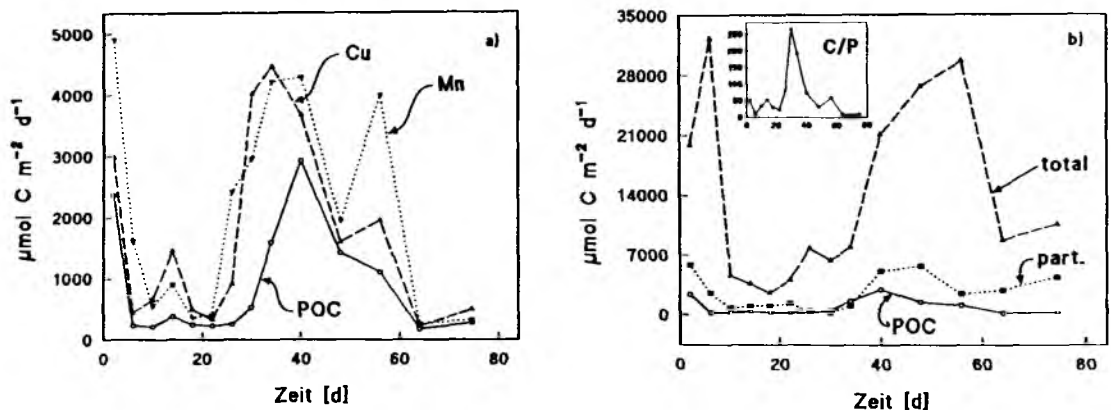
mit  $F_{\text{nt}}$ : nicht-terrigen SE-Fluß,  $F_{\text{terr}}$ : terrigener SE-Fluß. Die Differenz ( $F_{\text{rp}} - F_{\text{terr}}$ ) repräsentiert

den nicht in Lösung befindlichen Teil des mit biogenem Material assoziierten Flusses für ein gegebenes SE. Es kommen nur SE in Frage, deren restpartikuläre Flüsse mit dem FPOC positiv korreliert sind; die Elemente Cu und Mn erfüllen diese Bedingung.

**Modell 2:** Eine andere Schätzung von FTOC beruht auf der Annahme eines konstanten C/P-Verhältnisses in sinkenden Partikeln. FTOC ergibt sich dann aus dem Produkt des gesamten P-Flusses ( $F_{\text{tot}}(\text{P})$ ) und dem C/P-Verhältnis.

$$\text{FTOC} = F_{\text{tot}}(\text{P}) \cdot (\text{C/P})$$

Für das C/P-Verhältnis wird der von Peng & Broecker (1987) aktualisierte Wert von 127 verwendet (vgl. Redfield et al., 1963). Dabei wird vorausgesetzt, daß für den NO-Atlantik ähnliche C/P-Verhältnisse in sinkenden Partikel vorherrschen wie im übrigen Ozean (vgl. Peng & Broecker, 1987).



**Abb. 12:** Geschätzte Gesamtflüsse von organischem Kohlenstoff, im Vergleich mit den gemessenen POC-Flüssen. a) berechnet mit Cu und Mn nach Modell 1; b) berechnet mit konstantem C/P-Verhältnis von 127, bezogen auf den Gesamtfluß (total) und den restpartikulären P-Fluß (part.). (Beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.) Einfügung in b): partikuläre C/P-Verhältnisse in den Sinkstoffproben.

Die Cu- und Mn-gestützten Berechnungen nach Modell 1 ( $226\text{-}4900 \mu\text{mol/m}^2\text{d}$ ) liefern 1.1-9.6mal höhere  $\text{C}_{\text{org}}$ -Flüsse als die POC-Daten allein, dabei treten die maximalen Flüsse bereits ca. 10 Tage eher als im POC-Fluß auf (Abb. 12a). Unter Annahme konstanter C/P-Verhältnisse errechnen sich Gesamt- $\text{C}_{\text{org}}$ -Flüsse von ca.  $2500\text{-}32300 \mu\text{mol/m}^2\text{d}$  (Faktor 5-138 höher als die POC-Flüsse; Abb. 12b, 'total'). Dabei setzen die Maxima der berechneten Gesamtraten und die der beobachteten POC-Flüsse zeitgleich ein, das in Probe 11 nach Modell 1 berechnete Minimum wird hier nicht beobachtet. Um die hier präsentierten Daten auch mit anderen Untersuchungen vergleichen zu können, bei denen die überstehenden Lösungen (meistens) nicht mitanalysiert worden sind, zeigt Abb. 12b auch die auf alleiniger Restpartikelbasis berechneten  $\text{C}_{\text{org}}$ -Totalflüsse ('part'). Die Unterschiede zu den geschätzten totalen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Flüssen sind groß und weisen auf die Wichtigkeit gelöster Bestandteile in Fallenuntersuchungen hin (ausführliche Diskussion in Kap. 5.5).

Die mit Cu und Mn nach Modell 1 geschätzten Gesamtflüsse sind allgemein recht ähnlich (Abb. 12a), da die gelösten Cu- und Mn-Anteile durchschnittlich etwa gleichgroß sind (42 bzw. 36%). Verschieden große terrigene Fraktionen dieser SE (Cu: 0.3%, Mn: 28%) führen innerhalb eines Faktors  $< 2$  zu gleichen Ergebnissen (Abb. 12a). Unterschiede bei einzelnen Proben werden durch Differenzen der gelösten Cu- und Mn-Anteile der individuellen Proben verursacht (vgl. Tab. 13).

Die Differenzen der nach Modell 1 und Modell 2 berechneten Gesamtflüsse sind im wesentlichen auf die kleinen C/P-Verhältnisse im Sinkstoff zurückzuführen. Da die C/P-Verhältnisse im Sinkstoff ( $37 \pm 25$ ,

Abb.12b) mit Ausnahme der Proben 7 und 8 (260 bzw. 190) unter den Werten aus anderen Fallenuntersuchungen liegen (Bereich 50-410 für Tiefen < 200m, Pazifik und Bransfieldstraße; Collier & Edmond, 1984; Karl et al., 1991; Knauer et al., 1979), könnte  $C_{org}$  während dieses Experimentes vergleichsweise schneller als P (und auch als Cu und Mn) in Lösung gegangen sein. Dies steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Planktonproben und von Fallenmaterial (Collier & Edmond, 1984; Knauer et al., 1979), stimmt jedoch mit Daten von Dymond & Lyle (1985) überein. Es werden deshalb zur Abschätzung des totalen Massenflusses die nach Modell 2 geschätzten Gesamt- $C_{org}$ -Flüsse verwendet. Diese geschätzten Gesamt- $C_{org}$ -Flüsse sind in ihrer Größenordnung nicht unrealistisch hoch. Sie stellen aber vermutlich eine obere Grenze dar, da an frischen Sinkstoffproben im selben Gebiet POC-Flüsse von  $9800 \mu\text{mol/m}^2\text{d}$  gemessen wurden (150m; Martin et al., 1993); über ein Th-Scavenging-Modell berechnete POC-Flüsse ergaben Werte von  $5000\text{-}77000 \mu\text{mol/m}^2\text{d}$  (Lochte et al., 1993).

Die beiden o.g. Proben mit auffallend hohen C/P-Verhältnissen weisen gleichzeitig die geringsten restpartikulären Massenflüsse auf (Tab.11). Mögliche Zusammenhänge sind bislang ungeklärt.

### Biogene Carbonate

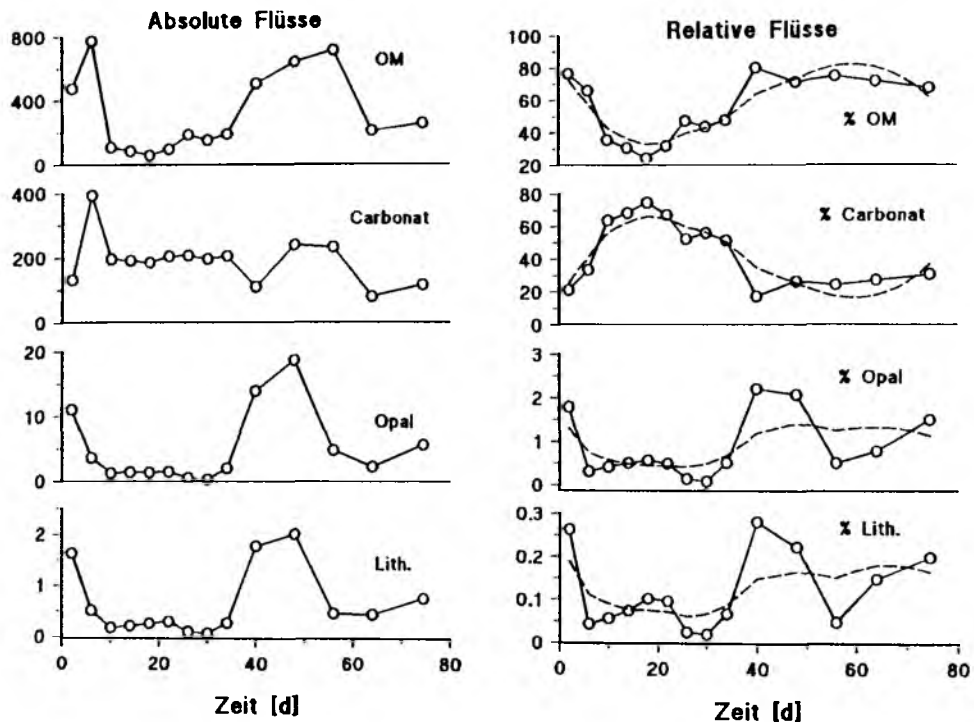
Der mittlere Gesamt-Carbonatfluß in 150m Tiefe (ca.  $182 \text{ mg/m}^2\text{d}$ ; Abb.13) stimmt sehr gut mit Carbonatflüssen aus Driftfallen überein, die ein Jahr später im selben Gebiet bestimmt wurden (Martin et al., 1993). Er liegt durchschnittlich um eine Größenordnung höher als in anderen Gebieten beobachtete Werte, letztere allerdings aus größeren Tiefen (400-1000m; Brewer et al, 1980; Honjo, 1980; Ittekkot et al, 1991; Noriki & Tsunogai, 1986). Die großen Differenzen in den Carbonatflüssen zwischen den Driftfallendaten und anderen Studien werden wahrscheinlich durch die Analyse der Fallenüberstände hervorgerufen, da der größte Teil der Carbonate sich zum Zeitpunkt der chemischen Analyse in Lösung befand. Diese Freisetzung wird durch das verwendete Konservierungsmittel (HCHO) begünstigt (C.Thomsen, pers. Mitt. 1989). Die gute Übereinstimmung mit den Carbonat-Daten von Martin et al. (1993) kann darauf zurückzuführen sein, daß diese Autoren ihre Proben schnell aufgearbeitet haben, und für Rücklösungsprozesse vergleichsweise wenig Zeit vorhanden war (vgl. Diskussion der  $C_{org}$ -Flüsse).

Innerhalb der Wassersäule verläuft die Regenerierung carbonatischer Partikel nur langsam (Emerson & Archer, 1990). (Der Begriff 'langsam' ist dabei relativ zur Sinkgeschwindigkeit zu betrachten, für die größenordnungsmäßig Werte um  $100 \text{ m/d}$  angenommen werden.) Insgesamt scheinen die Carbonatflüsse im offenen Ozean regional nur wenig unterschiedlich zu sein, wie z.B. für den Pazifik gezeigt wurde (Noriki & Tsunogai, 1986). Die wenig variablen Carbonatflüsse nahe der Oberfläche scheinen diese Vermutung zu bestätigen.

Für den absoluten Fluß biogener Carbonate ist kein stochastischer Zusammenhang mit den anderen Hauptkomponenten zu erkennen (Abb.13 links). Mit Ausnahme der Probe 2 ist der Carbonatfluß vergleichsweise konstant. Ein großer Teil des biogenen Carbonates liegt in Form von großen, schnell sinkenden Partikeln vor (Deuser et al., 1983; Lal, 1977). Dies impliziert eine vergleichsweise kleine Anzahl von Carbonatpartikeln pro Flächeneinheit und eine entsprechend inhomogene raum-zeitliche Verteilung dieser Partikel. Deshalb ist weniger der erhöhte Fluß in Probe 2 bemerkenswert, sondern die relative Konstanz der absoluten Carbonatflüsse während der übrigen Zeit des Experimentes (Abb.13 links). Der Deckschichtexport carbonatischer Partikel scheint weitgehend unabhängig von der Sedimentation der anderen Hauptbestandteile zu geschehen.

Aufgrund der verschiedenen Regenerationsgeschwindigkeiten von OM und marinen Carbonaten nimmt das Verhältnis von organischem zu carbonatischen Kohlenstoff in sinkenden Partikeln ( $C_{org}/C_{carb}$ ) in

den obersten 1000m der Wassersäule schnell ab, in Oberflächennähe sind Werte von etwa 10 zu erwarten (Dymond & Lyle, 1985). In der Zeit vom 9.-36. Tag des Driftexperimentes (Proben 3-9) betragen die  $C_{org}/C_{carb}$ -Verhältnisse 1.3-3.7, während der übrigen Zeiten jedoch 9-18 (Abb.11). Der erste Abfall im OM-Fluß (vgl.Abb.13) wird also auch in den  $C_{org}/C_{carb}$ -Verhältnissen abgebildet. Die niedrigen Verhältnisse unterstützen auch die Vermutung, daß während dieser Periode besonders geringe  $C_{org}$ -Flüsse vorgelegen haben (s.o.). Die beiden letzten Proben weisen allerdings keine signifikanten Unterschiede zu den vorausgehenden Proben auf, die OM- und Carbonat-Flüsse nehmen etwa gleichstark ab; möglicherweise als Ausdruck der zu Ende gehenden sommerlichen Produktionsphase gegen Ende August.



**Abb.13: Hauptkomponenten des Partikelflusses.** linke Spalte: Absolute Massenflüsse in  $\text{mg/m}^2\text{d}$ . rechte Spalte: Prozentanteile der vier Hauptkomponenten am Gesamt-Massenfluß. Gestrichelte Kurven: kubische Splines über die Zeit (beachte die unterschiedlichen Ordinatenkalen).

## Opal

Die ozeanischen Opalflüsse variieren weltweit um bis zu zwei Größenordnungen (z.B. Noriki & Tsunogai, 1986). Obwohl in anderen Studien nur die restpartikulären Opalflüsse bestimmt wurden, sind die Datensätze in etwa vergleichbar, da die Vernachlässigung der gelösten Phase in den Überständen den gesamten Opalfluß nur um ca. 10% unterschätzt.

Auch die hier bestimmten Opalflüsse ( $0.3\text{-}18 \text{ mg/m}^2\text{d}$ , Abb.13) zeigen eine gute Übereinstimmung mit NO-Atlantik-Daten (Mittelwert in 150m:  $5.3 \text{ mg/m}^2\text{d}$ ; Martin et al., 1993) sowie mit Opalflüssen aus anderen Gebieten, die ebenfalls nicht durch opalbildende Organismen wie Diatomeen oder Radiolarien dominiert werden (Golf von Bengalen, Ittekkot et al., 1991; Sargasso See, Brewer et al., 1980; äquatorialer Atlantik, Honjo, 1980; gemäßigter O-Pazifik, Noriki & Tsunogai, 1986). Kleine Opalflüsse wurden im subtropischen N-Pazifik gemessen ( $< 1 \text{ mg/m}^2\text{d}$ ; Honjo, 1980), sie stimmen nur mit einem Teil der hier gemessenen Flüsse überein. In der Arabischen See wurden höhere Opalflüsse beobachtet (Nair et al., 1989), obwohl auch dort Carbonate den Partikelfluß dominieren (Ramaswamy et al., 1991). Extreme

Vertikaltransporte von bis zu 900mg/m<sup>2</sup>d wurden in subpolaren Gebieten und in der Zirkumpolarregion gemessen (Noriki & Tsunogai, 1986; Tsunogai et al., 1986). Verglichen mit diesen Hochproduktionsgebieten und den oligotrophen, subtropischen Regionen von Atlantik und Pazifik nimmt der gemäßigte NO-Atlantik eine Mittelstellung ein, was in den hier vorgestellten Driftfallendaten aus 150m Tiefe reflektiert wird.

### **Lithogenes Material**

Die für das vorliegende Experiment bestimmten, absoluten Flüsse von LM ( $< 2\text{mg/m}^2\text{d}$ ) sind mit Literaturwerten nur in ihrer Größenordnung vergleichbar, da die terrigene Komponente der sinkenden Partikel über ihre Ti-Gehalte abgeschätzt wird. (Eine Al-Normalisierung kommt hier wegen der relativ hohen, gelösten Al-Anteile nicht in Betracht, sie würde mit 0.1-3.8 mg/m<sup>2</sup>d im Mittel um max.60% zu hohe lithogene Flüsse von liefern, s.u.). Ähnlich große Flüsse wurden im NO-Atlantik (150m; Martin et al., 1993) sowie in der Sargasso See und im Zirkumpolaregebiet in größeren Tiefen gemessen (Honjo et al., 1982b, Tsunogai et al., 1986). Im Vergleich zu Fallenuntersuchungen in Regionen mit hohen atmosphärischen oder advektiven Mineraleinträgen wie z.B. der Arabischen See und dem subtropischen N-Atlantik hat die Driftfalle nur eine geringe Zufuhr von lithogenem Material erfahren (Honjo, 1980; Honjo et al., 1988; Ittekkot et al., 1991; Jickells et al., 1990b; Nair et al., 1989; Noriki & Tsunogai, 1986; Ramaswamy et al., 1991).

Zwischen dem (sporadischen) Eintrag von lithogenem Material in die Oberfläche (mehrheitlich atmosphärische Depositionen) und seiner Abbildung im Partikelfluß in der Tiefsee besteht in vielen Gebieten eine enge zeitliche Kopplung (Honjo et al., 1982b; Jickells et al., 1987; Ramaswamy et al., 1991). Als eigenständige, sinkende Phase können diese anorganischen Partikel wegen ihrer geringen Größe die Tiefsee jedoch nur auf Zeitskalen von Dekaden erreichen (Lal, 1977). Wahrscheinlich ist Partikel-Scavenging durch große, amorphe Aggregate überwiegend organischer Natur ('marine snow') für den beobachteten, schnellen Transport verantwortlich (Alldredge & Silver, 1988; Deuser et al., 1983).

Trifft dieser Mechanismus zu, und ist der vertikale Fluß von  $C_{\text{org}}$  dem von Aggregaten proportional, so gibt das Lith/ $C_{\text{org}}$ -Verhältnis einen Anhaltspunkt für den Beitrag von lithogenem Material zum totalen Partikelfluß. Publierte Werte - notwendigerweise auf Massenbasis - variieren global zwischen 0.2 und 10, allgemein mit den kleinsten Werten in hochpelagialen Gebieten ( $< 0.5$ ; Ramaswamy et al., 1991, und Zitate darin). Die hier allein für Vergleiche mit Literaturwerten für die Restpartikel berechneten Lith/ $C_{\text{org}}$ -Verhältnisse (Mittelwert  $0.1 \pm 0.02$ ) stimmen gut mit den Referenzdaten überein. Auch wenn die geschätzten, totalen  $C_{\text{org}}$ -Flüsse zugrunde gelegt werden, passen die Lith/ $C_{\text{org}}$ -Verhältnisse qualitativ in diesen Trend ( $0.004 \pm 0.0007$ ), da diese kleinen Werte eine sehr geringe LM-Zufuhr anzeigen. Sie erweitern den bisher für sinkende Partikel beobachteten Bereich hin zu kleineren Werten und sind um eine Größenordnung kleiner als 150m-Driftfallendaten aus demselben Gebiet (0.04; Martin et al., 1993). Dieser Unterschied resultiert hauptsächlich daraus, daß hier die zurückgelösten Anteile des Sinkstoffes mitberücksichtigt wurden.

### **Covariationen der absoluten Flüsse**

Die Carbonatflüsse sind weniger variabel als die anderen drei Hauptkomponenten, signifikante Covariationen werden nicht beobachtet (Abb.13 links). Die absoluten Massenflüsse von lithogenem Material und Opal sind dagegen zeitlich gut korreliert ( $r = 0.98$ ; Abb.13). Mit Ausnahme der Proben 2 und 12 trifft das auch für OM zu. Diese beiden Proben zeigen hohe OM-, gleichzeitig jedoch niedrige LM-Flüsse. Der

Vertikalfluß lithogener Partikel wird durch den Transport von OM dominiert (s.o.), was sich auch in den Fallendaten widerspiegelt. Der Beginn des lithogenen Sedimentationspulses etwa ab dem 40.Tag (Probe 10, Abb.13) fällt zeitlich mit erhöhten OM-Flüssen zusammen, ebenso zeigt Probe 1 erhöhte Flüsse für LM und OM. Da das Partikel-Scavenging auch durch die Verfügbarkeit der nicht-dominanten Partikelklasse (hier: lithogenes Material) limitiert werden kann, könnte während des fraglichen Zeitraumes ein 'Mangel' an lithogenen Partikeln geherrscht haben. Für die den fraglichen Proben vorausgehenden Fangintervalle (Proben 1,10) wurden vergleichsweise hohe OM-Flüsse bestimmt (Abb.13); die relativ zum OM früher stattgefundenen Abnahmen im lithogenen Fluß könnten einfach dadurch zustande gekommen sein, daß das lithogene Material zu diesen Zeitpunkten bereits durch partikulären Transport entfernt worden war.

Die hohen LM-Flüsse zu Beginn und vom 40.-52.Tag des Experimentes könnten auch sporadische Einträge von LM in die Deckschicht in Verbindung mit schnellem Scavenging widerspiegeln (äolisch oder advektiv). Die chemischen Daten aus diesem Experiment erlauben leider keine Klärung, ob es sich bei den Pulsen im LM-Fluß um äolisch zugeführtes, 'frisches' Material gehandelt hat. Eine solche Interpretation stünde im Einklang mit der zeitlich sehr variablen, atmosphärischen Deposition von terrigenen Partikeln in die Deckschicht (Buat-Ménard & Chesselet, 1979; Chester & Murphy, 1986; Chester et al., 1991; Duce et al., 1991; Kremling, 1985; Longhurst et al., 1992). Deshalb und wegen der kurzen Aufenthaltszeiten von lithogenen Partikeln in der Deckschicht (hinreichend hohe OM-Flüsse vorausgesetzt und im vorliegenden Fall vorhanden, s.o.) werden sporadische Einträge in die Deckschicht als Ursache für die Sedimentationspulse von LM hier als wahrscheinlich erachtet.

### Relative Flüsse

Den durchschnittlich größten Beitrag zum Massenfluß in 150m Tiefe lieferte organisches Material (Mittelwert 60%), die Anteile in einzelnen Proben waren variabel (Bereich 24-80%; Abb.13). Die andere bedeutende Fraktion war Carbonat (18-75%, Mittelwert 39%). Für den Gesamtmassenfluß in die Falle waren Opal und lithogenes Material unbedeutend (<2.2% bzw. <0.3%). Deshalb bilden die prozentualen Anteile von OM- und Carbonatfluß im zeitlichen Verlauf komplementäre Muster, diese beiden Komponenten bestimmten die Sedimentation in die driftende Falle (Abb.23).

Um die kurzzeitige Variabilität in den Daten zu dämpfen, wurde eine Spline-Funktion zur Trendanalyse verwendet (ordinatenskalierte, kubische Regression über die einzelnen Fangintervalle; vgl. Späth, 1973). Covariationen liegen für die OM-, Opal- und lithogenen Anteile vor, die Carbonatfraktion verhält sich invers dazu. Für die Sedimentation von LM (und evtl. auch von Opal) scheint allein organische Substanz verantwortlich zu sein, der Transport von Carbonaten ist nicht an dieses Material gekoppelt. Die bestimmende Größe für den Vertikaltransport aus der Deckschicht bildete während dieses Experimentes biogenes Material; in Übereinstimmung mit Fallenexperimenten in der Tiefsee (z.B. Deuser et al., 1981, 1983; Jickells et al., 1990a; Ramaswamy et al., 1991).

### Gesamtpartikuläre Massenflüsse

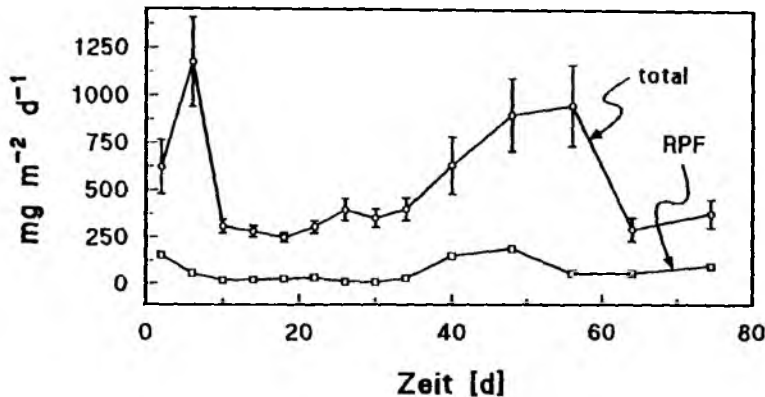
Die als Summe der vier Hauptkomponenten berechneten gesamtpartikulären Massenflüsse auf Trockengewichtsbasis wiesen für das 77-tägige Experiment eine hohe zeitliche Variabilität auf (Abb.14). Während des Untersuchungszeitraumes schwankten die Werte zwischen 248 und 1174 mg/m<sup>2</sup>d, wobei biogenes Material dominierte (die Flüsse von lithogenem Material lagen stets unter 2 mg/m<sup>2</sup>d; s.o.).

Der über die Fangintervalle zeitlich gewichtete Mittelwert des Gesamtmassenflusses ( $544 \pm 79$  mg/m<sup>2</sup>d) ist ähnlich hoch wie die ein Jahr später an frischen Fallenproben ermittelten Werte (663 mg/m<sup>2</sup>d; Martin



et al., 1993). Weitere Vergleichsdaten aus dem oberflächennahen NO-Atlantik liegen nicht vor.

Abb.14 zeigt auch, wie groß die Unterschiede zwischen dem restpartikulärem Fluß (RPF) und dem geschätzten Gesamtmassenfluß sein können. Je nach Probe ist der geschätzte Gesamtmassenfluß 4-50mal so groß wie der RPF. Wenngleich die abgeschätzten Werte nur eine Näherung der tatsächlichen Situation darstellen können, wird doch deutlich, daß restpartikuläre Flüsse allein den gesamten partikulären Export aus der Deckschicht nur mit Einschränkungen zu repräsentieren vermögen. Daraus dürften indes Probleme bei der Bewertung der 'Exportproduktion' resultieren, sofern diese anhand von Sinkstoffallendaten nur über den restpartikulären Massenfluß parametrisiert wurde (z.B. Martin et al., 1987; Murray et al., 1989).



**Abb.14:** Berechnete Gesamt-Massenflüsse ('total') in die Probengefäße der Sinkstoffalle (als Summe der Hauptkomponenten, s.Text). Zum Vergleich die durch Wägung bestimmten, restpartikulären Massenflüsse ('RPF'). Beide in  $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ .

Hier sind auch zukünftig Schwierigkeiten zu erwarten, da der totale Massenfluß in Sinkstoffallen prinzipiell eine meßtechnisch nicht zugängliche Größe ist. Die Differenz zwischen beiden Kurven in Abb.14 entspricht der geschätzten Menge an regeneriertem, überwiegend biogenem Material.

Nach Proben mit hoher Sedimentation sind teilweise abrupte Abfälle in den Sinkraten zu beobachten (nach den Proben 2 und 12, Abb.14), über deren Ursache(n) nur spekuliert werden kann. Das kann eine Folge von sehr kleinskaliger Limitierung sein (räumlich und zeitlich), dieser Befund kann aber genauso gut das Abbild der natürlichen Variabilität im Vertikalfuß sein ('patchiness'). Diese beiden Proben weisen P-Überschüsse relativ zu Cd auf (s.u.). - Inwieweit sich allerdings derartig drastische Veränderungen in den Cd/P-Verhältnissen zur Indikation von Produktionsfluktuationen nutzen lassen, ist unsicher; zumal die Ursache der P-Überschüsse unbekannt ist. - Es wäre auch möglich, daß die hohen Sedimentationsraten eine Folge günstiger (physikalischer) Bedingungen sind, die z.B. über eine vorübergehende, bevorzugte Bildung von schnell sinkenden Aggregaten für einen vermehrten Massenfluß sorgten.

Nach der ersten Phase hoher Sinkraten nahm der Massenfluß während der Fangintervalle 3-12 wieder zu (10.-58.Tag im Juni/Juli; von  $\approx 250$  bis  $\approx 950 \text{ mg}/\text{m}^2\text{d}$ ; Abb.14). Es könnte sich, evtl. auch durch divergenzbedingte Zufuhr von Nährstoffen, eine erneute Planktonblüte mit verändertem Artenspektrum aufgebaut haben. Ähnlich kurzzeitige Veränderungen in der Plankton- und Bakteriengemeinschaft wurden im selben Gebiet schon beobachtet (Lochte et al., 1993; Weeks et al., 1993), dies könnte auch den Sedimentationspuls von Opal verursacht haben (s.Abb.14).

## 5.4 SE-Flüsse

Die partikulären SE-Flüsse und ihre zeitlichen (Co-) Variationen sind in Kap.3.3 vorgestellt worden. Die Vertikalflüsse der meisten der betrachteten SE variieren um Faktoren von bis zu 10. Eine solch extreme Variabilität auf Zeitskalen von nur wenigen Tagen wurde bisher nicht berichtet. Der partikuläre Export von SE aus der Deckschicht scheint von sehr kurzen Sedimentationspulsen bestimmt zu werden. Das Experiment lief über 77 Tage während einer vergleichsweise produktiven Jahreszeit (Ende Mai bis Anfang September 1988). Für Vertikaltransporte von SE ist nicht bekannt, ob Variabilitäten ähnlicher Größenordnung ganzjährig vorhanden sind. Die Signifikanz einzelner Sedimentationssignale für den SE-Export aus der Deckschicht kann nur durch längerfristige Untersuchungen ermittelt werden (s.a. Deuser, 1986). Deshalb ist auch die Bestimmung von Mittelwerten partikulärer SE-Flüsse problematisch, wenn z.B. 'repräsentative' Werte für Inventarbetrachtungen gesucht werden.

Geltende Lehrmeinung ist, daß die vertikalen Transportraten wesentlich von der biologischen Produktion von Partikeln und deren Absinken bestimmt werden, dies gilt für den Massenfluß ebenso wie für SE-Flüsse. (Broecker & Peng, 1982; Whitfield & Turner, 1987). Allerdings können die SE- und die Massentransporte zeitlich entkoppelt sein, wie es auch in dieser Untersuchung beobachtet wird. So steigt der OM-Fluß bereits nach 27 Tagen deutlich an (Abb.14), die Flüsse von 12 SE jedoch erst am 40.Tag (Abb.9). Demnach ist die SE-Komposition der sinkenden Partikel (zumindest nahe der Deckschicht) zeitlich variabel, in diesem Experiment auf sehr kleinen Skalen (im Bereich von einigen Tagen).

Für die Fallenproben besteht durchschnittlich ein nur wenig signifikanter Zusammenhang zwischen den SE-Flüssen und den  $C_{org}$ -Transporten. Die deutlichsten Korrelationen sind bei Cu, Mn und Ti festzustellen ( $r = 0.75-0.8$ ), mit den anderen Elementen ergeben sich wesentlich kleinere Koeffizienten. Da bevorzugt im obersten Teil der Wassersäule diejenigen, überwiegend organischen Partikel gebildet werden, die letztlich auch den vertikalen Fluß verursachen, sind die wenig ausgeprägten Korrelationen zwischen SE- und POC-Flüssen in 150m Tiefe unerwartet.

Demgegenüber wurden in der tiefen Sargassosee (4300m) für Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V und Zn sehr hohe Korrelationen gefunden ( $r \geq 0.91$ ; Jickells et al., 1987). Daraus könnte abgeleitet werden, daß die Partikel in Bezug auf die in ihnen enthaltenen SE während des Absinkens homogenisiert, d.h. labilere Komponenten freigesetzt werden. Die hohen Korrelationen bestehen demnach nur für vergleichsweise refraktische Anteile der sinkenden Substanzen (hier: SE und POC). Diese Hypothese ist ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit, deren Diskussion im Zusammenhang mit den SPM-Daten aus der Oberfläche weiter vertieft wird (s.6.2).

Bezüglich ihrer Einträge und ihres chemischen Verhaltens in Meerwasser (Bruland, 1983) sind die 12 SE mit zeitlich gut korrelierten Flüssen sehr verschieden (Al, Co, Fe, Pb, Si, Ti und V sowie Cr, Cu, Mn, Ni und Zn; vgl. z.B. Bruland, 1983; Burton & Statham, 1990; Turner et al., 1981). Aufgrund der Parallelitäten ihrer Flüsse sollte für den Vertikalfluß dieser SE ein gemeinsamer Träger vorliegen (wahrscheinlich organische Substanz). Dessen SE-chemische Zusammensetzung kann, wie weiter oben gezeigt wurde, relativ kurzfristige Schwankungen aufweisen. So zeigen die SE-Daten (bes. die Partikelgehalte in den Fallenproben; s.Abb.8) an, daß zwischen dem 40. und 60.Tag des Experimentes (Proben 10 und 11) erhöhte Mengen an terrigener Substanz am Partikelfluß beteiligt waren (s.o.). Dieser Sedimentationspuls erfolgte innerhalb weniger Tage und demonstriert die zuvor besprochene kurzfristige Variabilität im oberflächennahen Materialfluß in die Tiefe.

Eine Bewertung der absoluten SE-Flüsse ist schwierig, da vergleichbare Daten aus nur einer anderen Untersuchung bekannt sind. Ein Kurzzeit-Experiment im Sommer 1987 nahe der Azoren in 150m Tiefe (Kremling, unveröff.) ergab ähnliche Flüsse für Al, Co, Cr, Ni, Mn, V und Zn. Die mittleren Flüsse von Cu, Pb und Cd im vorliegenden Datensatz sind um die Faktoren 3-10,  $\approx 10$  bzw. 1.5-2 höher. Die Fe-Werte ( $0.1-3.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ) variieren stärker als in den Vergleichsdaten ( $0.1-0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ). Die Vergleichsmessungen wurden nicht im selben Jahr und ebenfalls in einem Gebiet vergleichsweise hoher hydrographischer Variabilität durchgeführt. Die Differenzen bei Cd und Cu, zwei mit biologischer Partikelbildung eng verknüpften SE (Boyle et al., 1976; Fischer et al., 1986), könnten deshalb unterschiedliche Produktionsverhältnisse anzeigen (Exportproduktion, Artenspektren). Bei äolischen Einträgen lithogenen Materials wurde wiederholt auf große räumliche, aber auch zeitliche Variabilität hingewiesen (Buat-Ménard, 1986; Buat-Ménard & Chesselet, 1979; Kremling, 1985; Orians & Bruland, 1986). Die größeren Schwankungen in den Fe-Flüssen könnten darauf zurückzuführen sein. Gleiches ist für Pb zu vermuten, da dieses SE überwiegend über die Atmosphäre eingetragen wird (anthropogene Hauptquelle; Helmers, 1991; Maring & Duce, 1990). Dieser Vergleich läßt den Schluß zu, daß raumzeitliche Variationen element-spezifisch zu betrachten sind, allenfalls sind Gruppen von SE zusammenfaßbar.

### Vergleich mit SE-Flüssen in der Tiefsee

Die vorliegenden Daten stammen aus einer vergleichsweise produktiven Jahreszeit, weshalb die Deckschicht-nahen SE-Flüsse vermutlich nur als Obergrenzen zu betrachten sind. Größere Gradienten zwischen Oberfläche und Tiefsee sollten aber elementspezifische Prozesse innerhalb der Wassersäule umso deutlicher zutage treten lassen.

Der Vergleich zwischen den vorliegenden Daten und SE-Flüssen im tiefen Nordatlantik zeigt in Oberflächennähe für Mn, Fe, Ti und Al wesentlich kleinere Transportraten als in der Tiefe (Unterschiede um 1-2 Größenordnungen; Jickells et al., 1990b, 1984 und Zitate darin; Kremling & Streu, im Druck). Der partikelgebundene Export dieser Elemente aus der Oberfläche kann deren Fluß in der Tiefsee also nicht alleine verursachen, es müssen zusätzliche Quellen vorhanden sein. Hier kommen laterale Advektion oder Resuspension von Partikeln in Betracht, aber auch Scavenging in der Wassersäule (z.B. Jickells et al., 1987, 1988).

Die hier gemessenen Gesamtflüsse von Cd, Cu, P und Zn sind in Oberflächennähe größer als im tiefen NO-Atlantik (Faktor 5-170, *ibid.*). Ebenso ist der hier beobachtete Ca-Fluß in 150m Tiefe ca. 3mal größer als die Sedimentationsrate im tiefen Ostatlantik (Emerson & Archer, 1990). Gegenüber Fallendaten aus dem tropischen Westatlantik (3200m; Jickells et al., 1990b) sind die Ca- und Mg-Flüsse um etwa den Faktor 10 höher. Diese SE unterliegen innerhalb der Wassersäule der Rücklösung bzw. Freisetzung durch Abbau der Trägerphase (vornehmlich vergleichsweise labiles, organisches Material bzw. Kalkschalen). Für diese SE ist Partikel-Recycling der verteilungsbestimmende Prozeß (z.B. Burton & Statham, 1990), die hier präsentierten Daten fügen sich in dieses Bild gut ein.

Das Element Ni mag beispielhaft verdeutlichen, daß Ost- und West-Atlantik nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Der mittlere Ni-Fluß in 150m Tiefe ( $30 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ) ließe, gemessen an Werten aus der tiefen Sargasso-See ( $27 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$  in 3200m; Jickells et al., 1984), auf einen stark refraktorischen Charakter dieses Elements schließen. Dies steht im Widerspruch zu Daten aus dem Madeirabecken ( $2 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$  in 3400m; Kremling & Streu, im Druck) und zu Profilen von gelöstem Nickel (Sclater et al., 1976). Eine Abnahme im vertikalen Ni-Fluß (hier um etwa eine Größenordnung) ist mit der Vorstellung von Ni als 'recycled element' vereinbar.

Dem mittleren Co-Fluß in 150 m Tiefe ( $4 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ) stehen  $7 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$  im tiefen Ostatlantik und 10

nmol/m<sup>2</sup>d im tropischen Westatlantik (Jickells et al., 1990b) gegenüber. Neben dieser Indikation von Scavenging ist bemerkenswert, daß im Vergleich mit der stark von Saharastaub beeinflussten Falle im Madeirabecken noch höhere Co-Flüsse im tropischen Westatlantik auftreten. Ähnliches gilt für V, genau das Gegenteil jedoch für Fe und Mn. Eine von Jickells et al. (1990b) vermutete, starke advective (Ton-) Partikelquelle im zentralen, tiefen Westatlantik wird so in Frage gestellt.

Während des Untersuchungszeitraumes war der mittlere Cr-Fluß aus der Deckschicht nicht signifikant verschieden vom Fluß im tiefen Ostatlantik (Kremling & Streu, im Druck). Die hier bestimmten SE-Flüsse aus der Deckschicht sind Obergrenzen (s.o.), im Jahresdurchschnitt ist der Cr-Fluß in 150m Tiefe sicherlich kleiner. Eine Zunahme des Cr-Flusses mit der Tiefe ist vermutlich auf moderates Scavenging zurückzuführen. Aus der leichten Abreicherung von gelöstem Cr im Oberflächenwasser wurde indirekt eine biogeochemische Kontrolle für Cr in Oberflächennähe abgeleitet (Jaendel & Minster, 1987). Der hohe Anteil des nicht-terrigenen Cr-Flusses (s.u.) erhärtet diese Vermutung durch das direkte Experiment.

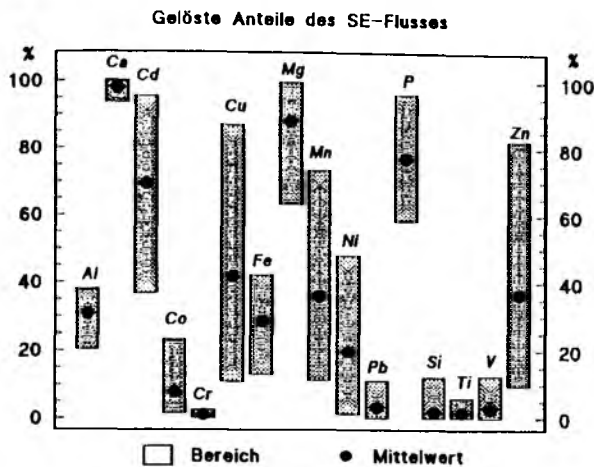
Der Pb-Fluß ist variabel ( $34 \pm 33$  nmol/m<sup>2</sup>d) und deutlich höher als im tiefen Madeirabecken (3-6 nmol/m<sup>2</sup>d). Ozeanisches Pb wird hauptsächlich über die Atmosphäre eingetragen, der partikuläre Pb-Fluß ist gegenwärtig anthropogen dominiert (Buat-Ménard, 1986; Maring & Duce, 1990). Die hier beobachtete Variabilität im Pb-Fluß nahe der Oberfläche reflektiert wahrscheinlich sporadische Einträge von überwiegend löslichem Pb aus der Atmosphäre, verbunden mit schnellem Scavenging (Helmers, 1991; Lambert et al., 1991b).

Nach Jickells et al. (1987) können in der Sargasso-See ozeanische Ränder für bis zu 60% des aus der Deckschicht exportierten Pb als Senke fungieren ('boundary scavenging'; Bacon, 1988). Es besteht kein Grund, denselben Mechanismus für den Ostatlantik abzulehnen, welcher den geringeren Pb-Fluß in der Tiefe erklären kann.

Der atmosphärische Pb-Transport in das Oberflächenwasser liegt im Untersuchungsgebiet bei etwa 13-47 nmol/m<sup>2</sup>d (Mittelwerte auf jährlicher Basis, Daten von 1985 oder jünger; Duce et al., 1991; Lambert et al., 1991a; Patterson & Settle, 1987). Dies stimmt mit dem gemessenen Durchschnittswert von 34 nmol/m<sup>2</sup>d gut überein. Der beobachtete Pb-Fluß könnte deshalb auf eine rein äolische Quelle zurückgeführt werden. Betrachtet man den mit der Driftfalle bestimmten Pb-Fluß in diesem Sinn als repräsentativ, so ergibt sich mit dem o.g. Wert aus dem tiefen Madeirabecken für den oberen NO-Atlantik ein ca. 8fach höherer Pb-Fluß als in der Tiefe (vorausgesetzt, die anthropogenen Beiträge im Madeira Becken sind vergleichbar). In der Sargasso See beträgt dieses Verhältnis nur etwa 2.5 (Jickells et al., 1987). Dies kann durch den höheren atmosphärischen Eintrag in den NO-Atlantik verursacht werden (Lambert et al., 1991a), möglicherweise liegt in diesem Meeresgebiet aber auch ein intensiveres 'boundary-scavenging' vor.

## 5.5 Zur Bedeutung der gelösten Phase in Fallenproben

In Sinkstoffallenproben repräsentieren die SE-Verteilungen (restpartikulär *vs.* gelöst) die speziellen Bedingungen, unter denen das betreffende Experiment stattgefunden hat (s.o.). Relativ zu den zeitlichen Unterschieden bei der Probennahme (max. 74 Tage, Tab.1) ist die Lagerungszeit der ungesplitteten Proben zwar groß (ca. 18 Monate), die Verteilungen der SE sind jedoch auch von der chemischen Zusammensetzung der gesammelten Partikel und deren Akkumulationsrate in den Probengefäßen abhängig (s.o.). Da diese Einflüsse (zumindest im vorliegenden Experiment) durch starke zeitliche Schwankungen gekennzeichnet sind, erscheint es nur bedingt zweckmäßig, aus den beobachteten SE-Verteilungen zwischen Restpartikeln und Überständen geochemische Aspekte allgemeiner Art abzuleiten (in Ausnahmefällen werden diese Daten jedoch mit herangezogen).



**Abb.15:** Gelöste SE-Anteile in den Fallenproben, in Prozent der totalen SE-Flüsse. Balken repräsentieren den Bereich der Meßdaten, Punkte die zeitlich gewichteten Mittelwerte.

Es ist klar, daß die Lagerungszeit großen Einfluß auf die Verteilung von SE zwischen den verbleibenden Partikeln und den überstehenden Lösungen ausübt. Im optimalen Fall sollten die Partikel sofort (innerhalb weniger Minuten) von den Überständen getrennt werden, da einige SE extrem labil gebundene Fraktionen besitzen (Collier & Edmond, 1984) und Austauschprozesse zwischen den Partikeln und der umgebenden Lösung sehr schnell ablaufen können (Fisher et al., 1991; Jannasch et al., 1988). Aus praktischen Gründen ist bei Fallenexperimenten die Gleichbehandlung der Proben eine Mindestforderung.

Bezüglich ihrer gelösten Anteil lassen sich die hier untersuchten SE grob in drei Gruppen einteilen (Mittelwerte, Abb.15, vgl.Tab.13). Schlecht löslich sind Co, Cr, Pb, Si, Ti und V (<8%), sehr große Anteile in Lösung zeigen dagegen Ca, Cd, Mg und P (>70%). Eine Zwischenstellung nehmen Al, Cu, Fe, Mn, Ni, und Zn (20-40%).

Im Vergleich mit den übrigen SE weisen die gelösten Anteile von Cd, Cu, Mn, Ni und Zn große Unterschiede innerhalb der Probenserie auf (Balken in Abb.15). Da die Bedingungen in den einzelnen Probengefäßen der Falle sowohl vom Massenfluß als auch von der (variablen) chemischen Zusammensetzung des Sinkstoffes abhängig sind (s.o.), kann über mögliche Ursachen nur spekuliert werden. Vermutlich sind Differenzen in der chemischen (Bulk-) Zusammensetzung der sinkenden Partikel mit unterschiedlich starken Bindungen der SE an ihre jeweiligen Träger verknüpft, was zu den Unterschieden ihrer gelösten Fraktionen in den Proben führen kann. Vor diesem Hintergrund muß auf den spekulativen Charakter der folgenden Überlegungen hingewiesen werden.

Die zeitlichen Veränderungen der Rücklösungsanteile für die Elemente Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Si und Zn sind untereinander gut korreliert (alle  $r > 0.75$  mit  $p < 0.01$ ; vgl.Tab.13). Dadurch wird nahegelegt, daß die löslichen Anteile dieser SE durch den Abbau derselben Trägerphase freigesetzt werden.

Auch Ti und V folgen diesem Trend. Da die gelösten Anteile dieser beiden SE jedoch nur als Obergrenzen angegeben werden können (<1.8% bzw. <2.7%; Tab.13), sind die Covariationen zurückhaltend zu bewerten. Sollte es sich um einen echten Effekt handeln, so könnte auch für diese beiden refraktorischen SE eine labile, vermutlich biogene Fraktion daraus abgeleitet werden. Dieses Verhalten wäre für V zu erwarten, da V aktiv in Organismen eingebaut wird und deshalb ein biogener V-Fluß existiert (Middelburg et al, 1988). Eine Beteiligung von Ti an biologischen Prozessen im Pelagial ist bisher nicht bekannt und wird für Ästuar nur vermutet (Skrabal et al., 1992), verglichen mit dem restpartikulären Ti-Anteil ist die labile, lösliche Fraktion vernachlässigbar klein.

Auf jährlicher oder langfristiger Basis sind silikatschalenbildende Organismen im gemäßigten NO-Atlantik nicht dominierend für den Partikelfluß (z.B. Broecker & Peng, 1982; Seibold & Berger, 1982).

zudem sind ihre SE-Gehalte gering (Collier & Edmond, 1984; Fowler & Knauer, 1986). In antarktischen Diatomeen wurde nur Zn in größeren Anteilen gefunden (Collier & Edmond, 1984). Ebenso können die SE-Gehalte in Carbonatschalen nicht die beobachteten SE-Transporte verursachen (Boyle, 1981; D.Hastings, pers.Mitt. 1992; Turekian & Wedepohl, 1961). Wahrscheinlich handelt es sich um eine vergleichsweise labile Fraktion des partikulären organischen Materials, in der die labilen Anteile der o.g. SE bevorzugt angereichert wurden.

Obwohl die zahlenmäßigen SE-Verteilungen zwischen Restpartikeln und Überständen in Untersuchungen mit Sinkstoffallen kaum Aussagen über Regenerationsprozesse in der Wassersäule erlauben, läßt sich aus der vorliegenden Studie eine wichtige Erkenntnis ableiten: Die gelöste Phase in SE-Untersuchungen mit Sinkstoffallen ist von außerordentlicher Bedeutung. Ihre Vernachlässigung kann zu erheblichen Unterschätzungen vertikaler SE-Flüsse führen. Insbesondere bei den SE, die sich in den Fallenüberständen nahezu vollständig in Lösung befinden (hier > 70%), ist ein Vergleich mit Flußdaten aus anderen Untersuchungen kritisch (Ca, Cd, Mg, P), falls die Überstände nicht analysiert wurden. Davon sind aber auch SE betroffen, deren Remobilisierung aus dem sedimentierten Material weniger ausgeprägt ist (z.B. Al, Fe, Mn). Die Folgen sind besonders für Al als vielfach angewendetes Normalisierungselement weitreichend und werden gesondert diskutiert.

### **Mögliche terrigene Beiträge zu den gelösten SE-Anteilen**

Der partikuläre Vertikalfluß von SE wird aus zwei grundsätzlich verschiedenen Quellen gespeist (terrigenes und nicht-terrigenes Material). Die Meerwasser-Löslichkeiten von SE aus diesen beiden Trägerphasen sind im allgemeinen unterschiedlich (vgl. Hodge et al., 1978). Es ist deshalb zu erwarten, daß diese beiden Trägermaterialien auch in unterschiedlichem Ausmaß zu den gelösten SE-Fractionen in den Fallenüberständen beitragen. Bei der Beurteilung der Verteilung eines SE zwischen den Restpartikeln und den überstehenden Lösungen in Sinkstoffallenproben ist es wichtig, den maximalen Beitrag des terrigenen Trägers zum gelösten Anteil dieses SE zu bestimmen. Kann dieser maximale Beitrag die beobachtete Verteilung nicht erklären (d.h. enthalten die Überstände größere SE-Mengen als aus terrigenen Partikeln freigesetzt worden sein können), so ist dies als ein direkter Nachweis für die Aufnahme von gelösten SE in Partikel zu werten. Derartige Abschätzungen hängen kritisch von der Kenntnis von SE-Löslichkeiten aus terrigenem Material ab. Literaturangaben hierzu schwanken erheblich und reflektieren wahrscheinlich eine starke raum-zeitliche Variabilität in der Verfügbarkeit von SE aus terrigenen Partikeln. Die hier verwendeten Löslichkeiten (Tab.15) beruhen auf Messungen an Aerosolen (Duce et al., 1991, und Zitate darin).

Diskrepanzen wie im vorherigen Absatz beschrieben, werden hier für Al, Fe und Mn beobachtet (Tab.15). Durchschnittlich 36% des totalen Mn-Flusses finden sich gelöst in den Überständen wieder, jedoch können nur 7-14% des gesamten Mn-Flusses durch die Rücklösung von terrigenem Material erklärt werden (zur Abschätzung der terrigenen Anteile s.5.7). Für Fe ergeben sich ähnliche Werte (29% vom Totalfluß gelöst, nur 6-12% des totalen Flusses können aus terrigenem Material zurückgelöst worden sein). Bei Al ist der maximale Beitrag von terrigenem Material zur gelösten Al-Fraktion noch kleiner (31% gelöst, davon max. 0.4-6 Prozent-Punkte durch terrigenes Material erklärbar). In einem der vorliegenden Driftfallen-Studie ähnlichen, 90-tägigem Lagerungs-Experiment mit zwei Fallenproben aus 150m Tiefe wurden sogar noch höhere Al-Löslichkeiten beobachtet (60%, K.Kremling, pers.Mitt. 1990).

Die labil gebundenen Fraktionen von Al, Fe und Mn sind deshalb ein Beleg für Scavenging aus der gelösten Phase durch sinkende Partikel. Scavenging von partikelreaktiven Spezies von Fe und Mn in der Deckschicht wurde schon früher gefunden (Landing & Bruland, 1987). Für Al wurde ein solcher Mechanismus vermutet (Hinweise aus Vertikalprofilen von gelöstem Al und aus Tankversuchen sowie aus SE-Untersuchungen an Plankton; Collier & Edmond, 1984; Moran & Moore, 1988; Moran et al., im Druck), hier kann der erste direkte Nachweis m.H. von partikulären Al-Flüssen erbracht werden. Es ist schwierig, ohne zusätzliche Informationen Aussagen über die Natur dieser Trägerphase zu machen; in geringen Wassertiefen überwiegen oberflächenaktive, organische Agglomerate, jedoch wurde auch auf Al-Scavenging durch mineralische Partikel hingewiesen (Moore & Millward; 1984). Konsequenzen dieses wichtigen Resultates für Al werden weiter unten eingehend behandelt.

**Tab.15:** Maximal mögliche Beiträge von terrigenem Material zu den gelösten SE-Anteilen in den überstehenden Lösungen der Fallenproben.

Die terrigenen Anteile der totalen SE-Flüsse (Sp.2, in % der SE-Totalflüsse) werden als 'frisch' angenommen, d.h. die löslichen SE-Anteile sollen noch vorhanden sein. Aus diesen SE-Flüssen errechnen sich die maximalen Beiträge von terrigenem Material zu den gelösten SE-Anteilen (Sp.4, in % der SE-Totalflüsse). Dabei werden die Literaturdaten für SE-Löslichkeiten aus Aerosolen zugrundegelegt (Sp.3; Berechnung nach:  $Sp.4 = Sp.2 \times Sp.3/100$ ). Im Vergleich mit den beobachteten gelösten SE-Anteilen (Sp.4 vs. Sp.5) kann terrigenes Material die in den Fallenüberständen gelösten SE-Mengen nicht erklären (Ausnahme bei V, s.Text).

Element	Terr.Anteil des Total- Flusses (Mittelw.)	Löslichkeit aus Aerosolen *	Max.Beitrag aus terr. Material (berechnet)	mittlere Rücklösung (beobachtet)
	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]
Al	63	0.6-10	0.4-6	31
Fe	63	1-(51) <sup>\$</sup> 10 <sup>\$</sup> 20 <sup>§</sup>	1-(32) 6 13	29
Mn	28	25-50	7-14	36
Co	4	-	-	8
Cr	9	-	-	1
Si	10	5-10	0.5-1	2
V	7	31-85	2-6	3
Ca	0.1	-	-	98
Cd	0.01	81-84	< 0.1	69
Cu	0.3	15-86	< 0.3	42
Mg	0.4	-	-	88
Ni	2.0	29-47	0.6-1	20
Pb	0.2	13-90	< 0.2	3
P	0.02	21-51	< 0.1	77
Zn	0.1	24-76	< 0.1	37

\*) Duce et al. (1991), bei '-' keine Werte angegeben. §) Fe-Löslichkeit von 51% nicht berücksichtigt, da nur eine Messung zugrundeliegt. §) von Duce et al. (1991) verwendeter Wert für globale Berechnungen. §) Chester (1986).

Nur bei V ließe sich die beobachtete mittlere Rücklösung allein durch Hydrolyse von terrigenem Material erklären (Tab.15). Allerdings ist dieses als dominierende Quelle für die gelöste V-Fraktion unwahrscheinlich, da nur 3% des gesamten V-Flusses durch terrigenes Material stattfinden, und die verbleibenden 97% mit biogenen Partikeln assoziiert sind (s.u.). An letztere ist V vermutlich weniger fest gebunden als in terrigenen Partikeln, weshalb der Beitrag der biogenen Partikelfraktion zum gelösten V die terrigene Komponente überwiegen dürfte.

Weitere sechs SE sind aus Aerosolen zwar zu großen Anteilen löslich (Tab.15), terrigene Komponenten tragen hier jedoch nur zu weniger als 2% zu den totalen SE-Flüssen bei. Deshalb ist terrigenes Material für die gelösten Fraktionen der Elemente Cd, Cu, Ni, Pb, P und Zn unbedeutend.

## 5.6 Quellen des vertikalen SE-Transportes

Da terrigenes Material und durch biologische Aktivität in/an Partikel sorbierte SE gemeinsam in die Tiefe sinken (vgl. Ramaswamy et al., 1991), ist es oft schwierig, die Beiträge der jeweiligen Quellen abzuschätzen. Zudem können SE aus verschiedenen Quellen im Meerwasser auch Prozessen unterliegen, die die einzelnen Beiträge in unterschiedlichem Ausmaß verändern oder fraktionieren. Als Resultat dieser Schwierigkeiten sind verschiedene Ansätze zur Festlegung von Quellstärken gemacht worden; diese beziehen sich sowohl auf physikalische als auch auf geochemische Unterscheidungsmerkmale von partikulärem Material (z.B. Loring, 1990, und Zitate darin).

Für den vorliegenden Datensatz von partikulären SE-Flüssen bietet sich der geochemische Ansatz an, der sich auf Interelement-Relationen stützt. Über eine Normalisierung der SE-Gehalte sedimentierenden Materials auf ein typisch terrigenes Element kann der lithogene Beitrag zum gesamten SE-Fluß abgeschätzt werden. Zur Normalisierung sollte ein SE verwendet werden, dessen unmittelbare Hauptquelle die Erdkruste ist, welches nicht oder nur geringfügig anthropogen freigesetzt wird und in Meerwasser eine möglichst geringe Löslichkeit besitzt. Relativ zum biologisch induzierten Partikelfluß (durch Metabolismus) sollte darüberhinaus der terrigene Fluß dieses SE groß sein.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Fragestellung wurden verschiedene SE vorgeschlagen, deren terrigener Eintrag in den Ozean, ausgenommen Li, überwiegend über die Atmosphäre verläuft (z.B. Al, Ti, Sc, Li; Chester, 1986, 1991; Loring, 1990; Windom et al., 1989). Hierbei treten teilweise beträchtliche Schwierigkeiten auf (Chester, 1986 und Zitate darin; Chester & Murphy, 1986; Duce et al., 1991; Maring & Duce, 1987, 1989, 1990; Murphy, 1985):

1. Die signifikante Löslichkeit einiger der potentiellen Indikatorelemente aus lithogenen Partikeln in Meerwasser.
2. Diese Löslichkeit scheint für jedes SE unterschiedlich zu sein und zudem noch regionalen und zeitlichen Schwankungen zu unterliegen.
3. Die elementare Zusammensetzung terrigener Partikel ist regional unterschiedlich.
4. Selbst bei Partikeln, die aus derselben Quelle stammen, treten (kurz-) zeitliche Schwankungen in den SE-Gehalten auf.

Wegen der unterschiedlichen Löslichkeit einzelner SE aus terrigenen Partikeln können die beobachteten SE-Rücklösungseffekte nicht rechnerisch durch Annahme konstanter Proportionen zwischen den sich auflösenden SE kompensiert werden. Das Kriterium der Schwerlöslichkeit eines potentiellen Indikatorelementes genießt deshalb Priorität.

### Probleme bei der Al-Normalisierung

Aus der zuvor abgeleiteten Forderung, das Normalisierungselement solle schwerlöslich sein, ergeben sich für die vorliegenden Daten bei Al erhebliche Schwierigkeiten. Als Hypothese wurde für die vorliegenden Daten zunächst angenommen, das insgesamt sedimentierte Al in den Proben stamme ausschließlich aus lithosphärischen Quellen. Entscheidendes Beurteilungskriterium ist nun, ob bei bekannter Löslichkeit von Al aus terrigenem Material der gesamte Al-Fluß in die Falle durch eben diese Quelle erklärbar ist. Als Näherung werden für Al Meerwasser-Löslichkeiten aus marinen Mineralaerosolen verwendet, die



gemessenen Werte betragen maximal ca. 10% (Maring & Duce, 1987; Bereich 0.6-10%, Duce et al., 1991). Derartige Löslichkeitsangaben sind stark abhängig von der eingesetzten Analysenmethode, so wurde für Al mit 0.1M HCl ein Wert von 20% bestimmt (Moore & Millward, 1984). Da Meerwasser durch einen pH-Wert 1 nur schlecht angenähert wird, wird diese Angabe hier nicht verwendet. Eine zusätzliche Komplikation stellt die Tatsache dar, daß die Freisetzung von SE aus kontinentalen Partikeln in Meerwasser nicht gleichförmig verläuft (Chester, 1986). So wurde z.B. für Al eine zeitlich bimodale Lösung von Aerosolen in Oberflächenwasser gefunden (Maring & Duce, 1987).

In den Fallenproben sind durchschnittlich  $\approx 30\%$  des Al in den Überständen gelöst (20-38%, Tab.13). Für das restpartikuläre Al (Mittelwert 70%) wird eine alleinige terrigene Quelle angenommen, und die Restpartikel sollen (bzgl.Al) den Rückstand möglicher Lösungsprozesse darstellen. Unter Berücksichtigung der o.g. Al-Löslichkeit können dann (nur) max. 78% des totalen Al-Flusses durch eine lithosphärische Quelle erklärt werden. Hierbei handelt es sich um eine konservative Abschätzung, da für die Al-Löslichkeit der höchste bekannte Wert verwendet wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden weiter oben abgeleitet (vgl. Tab.15). Die zuvor formulierte Hypothese muß deshalb abgelehnt werden, es existiert eine nicht-terrigenen Komponente im partikulären Al-Fluß.

Ein signifikanter Teil des Al-Flusses muß deshalb *via* Scavenging aus der gelösten Phase durch biologisch gebildete Partikel in die Tiefe transportiert worden sein. Dieser Anteil beträgt für das vorliegende Experiment mindestens 22%, höchstens jedoch 31% (falls keine Al-Rücklösung aus dem terrigenen Material in den Fallenproben stattfand).

Unabhängig von der partiellen Al-Löslichkeit aus den sinkenden Partikeln weist auch der Vergleich der SE-Gehalte in den sinkenden Partikeln mit denen der mittleren Erdkruste auf einen nicht-terrigenen Al-Überschuß hin. So ist der mittlere Al-Gehalt im Sinkstoff geringer als in durchschnittlicher Lithosphäre (Al-Anreicherungsfaktor bzgl. Ti,  $EF_{Al}(Ti): 0.64 \pm 0.06, 3 \cdot STD$ ; Taylor, 1964). Diese Beobachtung ist unvereinbar mit einer ausschließlich lithosphärischen Al-Quelle, sie zeigt eine moderate Al-Anreicherung an (s.o.). Im Al-Fluß existiert eine vergleichsweise labile, vermutlich organisch gebundene Komponente.

In anderen Untersuchungen nahe der Oberfläche wurde indirekt auf Scavenging von Al aus der gelösten Phase geschlossen (Moran & Moore, 1988; Moran et al., im Druck), eine rein terrigene Quelle für Al wurde in Frage gestellt (Collier & Edmond, 1984; Davies & Buat-Ménard, 1990; Oriens & Bruland, 1988). Daten zu SE-Flüssen in der Tiefsee zeigen für SE wie Co, Fe, Mn, V, u.ä. im allgemeinen keine signifikante Anreicherung gegenüber Al bezüglich der Erdkrustenzusammensetzung (Brewer et al., 1980; Fischer et al., 1986; Jickells et al., 1984). Diese Aussage bezieht sich bis auf die Daten aus dem Madeira-becken allein auf die Restpartikel und läßt sich in zwei Richtungen interpretieren. Entweder wird die labile Al-Fraktion in mittleren bis großen Tiefen von den sinkenden Partikeln freigesetzt, und erhöht so die partikulären El/Al-Verhältnisse von sinkenden Partikeln in der Tiefsee bis hin zu den beobachteten Werten. Denselben Effekt hätte ein relativ zu Al bevorzugtes, tiefes Scavenging, wie es z.B. für Co und Mn berichtet wird (Jickells & Burton, 1988). Die Quelle für die erhöhten Al-Konzentrationen in der Tiefsee ist bisher nicht bekannt (Oriens & Bruland, 1986). Unter der Voraussetzung, daß das vorgestellte Fallenexperiment repräsentative (s.o.) Flußdaten ergeben hat, wird tiefes Recycling der labilen Al-Fraktion als eine mögliche Quelle für gelöstes Al im Tiefenwasser vorgeschlagen.

Alle untersuchten SE sind relativ zu Ti in den sinkenden Partikeln angereichert (vgl. Abb.17). Die lithogenen Anteile an den SE-Flüssen werden deshalb durch Normalisierung auf Ti abgeschätzt (vgl. Tab.16). Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.

Zunächst soll jedoch kurz auf einige Aspekte der marinen Ti-Geochemie eingegangen werden, sofern die nachfolgenden Überlegungen davon betroffen sind.

### Marine Ti-Geochemie

Ti ist bisher nur wenig untersucht worden, hauptsächlich wegen der sehr geringen gelösten Konzentrationen im Ozean (einige  $10 \text{ pmol/dm}^3$  in der Oberfläche) und den damit verbundenen analytischen Schwierigkeiten dieses stark refraktorischen SE (Orians et al., 1990). Atmosphärische Deposition wird als Hauptquelle für Ti im Oberflächenwasser betrachtet (Orians et al., 1990); dabei sollte kontinentales Material dominieren, da Ti ein relativ häufig in der Erdkruste vorkommendes SE ist ( $119 \text{ } \mu\text{mol/g}$  in mittlerer Erdkruste, Taylor, 1964;  $16\text{-}96 \text{ } \mu\text{mol/g}$  in carbonatischen bzw. tonigen Tiefseesedimenten, Turekian & Wedepohl, 1961) und anthropogene und marine Quellen in vergleichbarer Größenordnung unbekannt sind. In Meerwasser liegt gelöstes Ti wahrscheinlich als Oxohydroxokomplex vor, und sollte ähnlich partikelreaktiv sein wie z.B. Al oder Fe (Turner et al., 1981).

Ti-Daten aus Sinkstoffallen-Untersuchungen sind noch seltener als für andere SE und existieren nur für die Tiefsee im O-Pazifik und W-Atlantik. Wegen der geringen Ti-Löslichkeit in Meerwasser dürften die berichteten (restpartikulären) Ti-Flüsse mit den Gesamtflüssen in etwa übereinstimmen. Die Ti-Flüsse aus dem tropischen Pazifik stimmen gut mit Daten aus der Sargasso See überein ( $0.38\text{-}0.56 \text{ } \mu\text{mol/m}^2\text{d}$ , Deuser et al., 1981;  $0.41 \text{ } \mu\text{mol/m}^2\text{d}$ , Fischer et al., 1986). Andere Werte aus dem westlichen Atlantik liegen wesentlich höher ( $2.2\text{-}2.7 \text{ } \mu\text{mol/m}^2\text{d}$ , Honjo, 1978; Jickells et al., 1990a). Für diese hohen Transportraten werden einerseits advektive Terme verantwortlich gemacht (Jickells et al., 1990a), die Netto-Elementflüsse von Honjo (1978) sind sicherlich durch Resuspension verfälscht, da die Falle nur knapp 200m über Grund installiert war.

In der in 150m Tiefe driftenden Falle wurden Ti-Flüsse von  $0.09 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{mol/m}^2\text{d}$  gemessen (Tab.12). Mit der Tiefe nimmt der partikuläre Ti-Fluß mithin um Faktor 4-6 zu, legt man die ungestörten Signale aus den o.g. Untersuchungen zugrunde. Hier besteht Konsistenz mit Ti-Scavenging in der unteren Wassersäule, wie es aus gelösten Ti-Profilen abgeleitet wurde (Orians et al., 1990).

### Ti- und Al-Verhalten im Vergleich

Im NO-Pazifik und im NW-Atlantik ist das molare Ti/Al-Verhältnis im Oberflächenwasser in Lösung mit ca. 0.002 etwa um den Faktor 20 kleiner als das Krustenverhältnis (Orians et al., 1990; Measures et al., 1986). Dies könnte entweder durch eine wesentlich schlechtere Löslichkeit von mineralischem Ti oder durch eine gegenüber Al bevorzugte (metabolische) Aufnahme von Ti durch Organismen zustande kommen (Orians et al., 1990). Eine selektive Aufnahme von Ti sollte sich in erhöhten partikulären Ti/Al-Verhältnissen bemerkbar machen; im vorliegenden Experiment ist jedoch das Gegenteil zu beobachten: Im sedimentierten Material erscheint Ti als einziges SE gegenüber Al abgereichert ( $EF_{\text{Al}}(\text{Ti}) = 0.64$ , bezogen auf mittlere Erdkruste; Taylor, 1964). Daraus und aus den zuvor beschriebenen Rücklösungseffekten wird gefolgert, daß die Löslichkeit von mineralischem Ti in Meerwasser deutlich kleiner sein sollte als die von Al. Da Ti überwiegend mit terrigenem Material transportiert wird, liefern die in den Fallenüberständen gelösten Ti-Anteile ( $\leq 1.8\%$ ; Tab.13) eine erste Schätzung für die Ti-Löslichkeit aus mineralischen Partikeln.

Zwei Effekte können die Zuverlässigkeit dieser Abschätzung beeinträchtigen. In atlantischem Oberflächenwasser beträgt die Ti-Konzentration etwa  $50 \text{ pmol/kg}$  (Orians et al., 1990), ein Teil davon unterliegt wegen der Hydrolyseeigenschaften von Ti sicherlich dem Scavenging. Dies würde die

geschätzte Löslichkeit erniedrigen. Sie würde dagegen erhöht, wenn die mineralische Trägerphase schon längere Zeit im Meerwasser suspendiert war (und ihre löslichen Ti-Anteile bereits verloren hat), und erst dann durch Partikel-Scavenging sedimentiert wurde.

Die geringe Löslichkeit von Ti steht im Einklang mit einer gegenüber Al schwächeren Bodenquelle von Ti (Orians et al., 1990; Orians & Bruland, 1986). Möglicherweise findet ein Teil der ungleichen Remobilisierung dieser beiden SE auch schon in der Wassersäule statt. Ein Indiz hierfür könnte das Ti/Al-Verhältnis von sinkenden Partikeln im tropischen W-Atlantik sein (Falle in 3200m), das genau dem mittleren Wert von Tiefseeton entspricht (0.031, berechnet aus Daten von Jickells et al., 1990b; Turekian & Wedepohl, 1961). Der marine Ti-Kreislauf bedarf zu seinem Verständnis weiterer Untersuchungen, die sich besonders auf Aerosole sowie auf den Vergleich von suspendierten und sinkenden Partikeln konzentrieren sollten.

### 5.7 Die lithosphärische Quelle

Die beobachtete Ti-Abreicherung gegenüber Al ist unvereinbar mit der Annahme, Al stamme ausschließlich aus lithogenem Material. Entsprechende Hinweise wurden indirekt aus der Abwesenheit refraktorisches Mn in Plankton, Al-Daten aus *in-situ*-Tankexperimenten und aus Profilen von gelöstem Al erhalten (Collier & Edmond, 1984; Moran & Moore, 1988; Moran et al., im Druck), eine direkte Beobachtung wurde bisher nicht beschrieben.

**Tab.16:** Molare (Element/Titan) - Verhältnisse für die totalen SE-Flüsse (Partikelfraktion < 200  $\mu\text{m}$  und gelöste Anteile). Zeitliche gewichtete arithmetische Mittelwerte (MW) und Variabilitäten (1\*sigma über alle Proben). Werte für mittlere Erdkrustenzusammensetzung (Kruste) nach Taylor (1964). Die aus den Meßdaten bzw. aus der Literaturreferenz berechneten Verhältnisse wurden mit den angegebenen Faktoren multipliziert. Zu den Probennahme-Intervallen siehe Tab.1.

Probe	Al *1	Ca *1	Cd *10 <sup>5</sup>	Co *10 <sup>3</sup>	Cr *10 <sup>2</sup>	Cu *10 <sup>3</sup>	Fe *1	Mg *1	Mn *10	Ni *10 <sup>2</sup>	Pb *10 <sup>4</sup>	P *10	Si *0.1	V *10 <sup>2</sup>	Zn *10 <sup>3</sup>
1	41.1	5897	20498	97	31	2575	8.8	1091	3.7	59	4237	8041	86.4	16.5	7983
2	41.2	59113	60541	98	31	2565	13.5	7363	10.1	92	4585	42170	91.0	35.0	39395
3	32.0	78867	72267	91	32	4772	11.3	18987	5.6	93	1656	17360	93.1	27.6	10892
4	38.4	63689	76833	101	25	5627	10.8	16322	4.4	82	2141	11433	86.7	24.1	13924
5	34.8	53299	31021	76	26	2341	9.9	9650	4.3	49	2514	6573	71.9	37.2	7943
6	40.3	44405	24258	80	41	1730	15.2	16644	4.1	69	1923	9129	67.3	32.3	7644
7	41.6	132624	100775	85	29	3785	10.5	52097	5.1	75	2934	52182	74.3	25.7	14740
8	36.8	210998	151017	87	25	8780	9.3	31408	7.8	99	2514	60647	58.7	32.2	20469
9	37.2	53830	44108	89	17	3689	12.1	12826	6.5	86	2349	19638	96.7	32.2	10034
10	36.8	4377	7785	83	10	1561	16.8	1073	4.0	60	2429	7851	98.7	34.4	6045
11	48.5	9211	5773	90	11	1466	16.1	1002	4.3	58	4653	8778	115.4	40.2	5844
12	42.5	39571	22908	100	17	2773	16.9	4327	11.2	51	5816	43179	130.6	39.0	10539
13	45.9	14906	51959	99	19	2199	15.8	700	5.0	27	3324	13233	68.6	39.6	7499
14	48.1	11094	23999	104	30	3031	18.8	2370	5.0	35	4311	9341	94.8	39.3	8915
M.W.	41.5	44874	42190	92.4	23	3048	14.3	9658	5.8	61	3480	20482	91.7	34.2	11062
sigma	4.8	56822	40370	9	9	1968	3.3	14506	2.3	22	1260	18829	19.5	7.0	8746
Kruste	25.6	8.7	1.5	3.6	1.6	7.3	8.5	8.1	1.5	1.1	5.1	2.8	8.4	2.2	9.0

Die Normalisierung auf Ti wird hier verwendet, um die terrigene von der biogen-assoziierten Komponente im partikulären Vertikalfuß von SE formal zu unterscheiden und abzuschätzen. Dabei wird angenommen, daß die mineralische Partikelfußkomponente dieselbe relative SE-Zusammensetzung hat wie die mittlere Erdkruste. Der biogene Anteil des Ti-Flusses ist nicht bekannt. Mangels der entsprechenden Daten kann die Güte dieser Näherungen leider nicht abgeschätzt werden. In Oberflächennähe dürfte jedoch die größte Menge partikulären Ti in refraktorisches Partikeln sedimentieren (s.o.), so daß die Annahme eines rein terrigenen Ti-Flusses zumindest für die Deckschicht als gute Näherung gerech-

fertigt erscheint. Folglich liefert die Normalisierung auf dieses SE eine untere Grenze bei der Abschätzung nicht-terrigenen, partikulärer SE-Flüsse. Über die makroskopische Zusammensetzung der sedimentierenden Partikel läßt sich auf diese Weise jedoch keine Aussage treffen. Ebenso sind mineralische Partikel als mittelbare SE-Quelle auch für den biogenen Fluß keinesfalls auszuschließen. Es wird lediglich der maximale Anteil lithogener SE-Komponenten an der Sedimentation bestimmt.

Für jede Probe wurden die terrigenen SE-Flüsse,  $F_{\text{El}^{\text{terr}}}$ , aus den Ti-Flüssen,  $F_{\text{Ti}^{\text{total}}}$ , und den entsprechenden kontinentalen El/Ti-Verhältnissen berechnet.

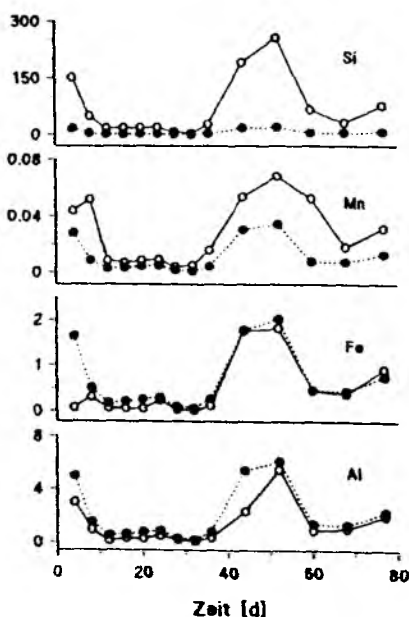
$$F_{\text{El}^{\text{terr}}} = F_{\text{Ti}^{\text{total}}} * (\text{El/Ti})_{\text{Kruste}}$$

### Vertikalflüsse terrigener SE-Komponenten

Die Vertikalflüsse der Elemente Ca, Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, P und Zn werden zu weniger als 2% durch den Fluß lithogenen Materials bestimmt. Für den partikulären Deckschichtexport dieser SE ist die Sedimentation von terrigenen Partikeln unbedeutend. Dieser Befund stimmt mit Modellvorstellungen zu SE-Kreisläufen im Ozean überein (z.B. Duinker, 1981; Newton & Liss, 1990; Saager et al., 1989; Whitfield & Turner, 1987).

Zudem schwanken bei diesen acht SE ihre terrigenen Flußanteile zeitlich nur sehr wenig ( $\text{STD} \leq 0.2\%$ -Punkte, außer bei Cd); woraus geschlossen wird, daß während des Beobachtungszeitraumes der 'standing stock' dieser SE größer war als die Sorptions- bzw. Metabolismuskapazität der Organismen bzw. der von ihnen produzierten, sinkenden Partikel. Bei Cd ist in den Proben 10 und 11 der Anteil des biologisch assoziierten Flusses signifikant niedriger als zu den übrigen Zeiten, es wird ein vorübergehender Cd-Mangel als Ursache vermutet (s.5.9).

Bedingt durch die Normierung weisen die in der Erdkruste häufigeren SE (Al, Fe, Mn) auch absolut größere mineralische Partikelflüsse auf. (Die berechnete Verteilung zwischen terrigenem und biogenem Anteil des totalen Partikelflusses dieser SE ist aber unabhängig von der Annahme konstanter SE-Proportionen im lithogenen Material). Für Al und Fe ist die kontinentale Komponente im Mittel etwa doppelt so groß wie die biogen assoziierte ( $63 \pm 2\%$  bzw.  $63 \pm 4\%$  terrigene Flußanteile; Abb.16).



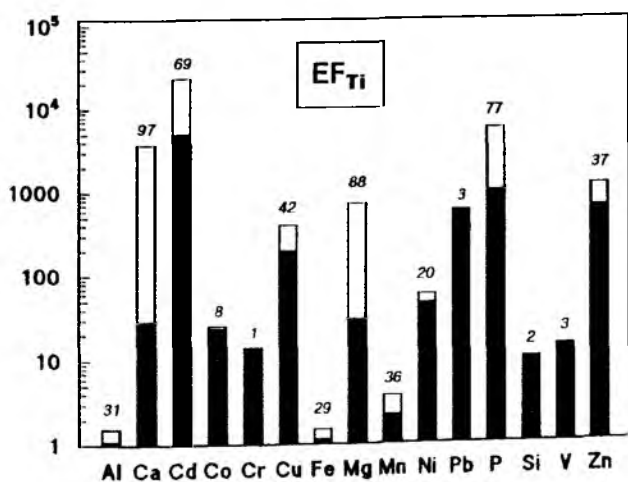
**Abb.16: Vergleich der terrigenen mit den biogen assoziierten SE-Flüssen für Al, Fe, Mn und Si.** Alle Flüsse absolut in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$  (terrigen: geschlossene Symbole; biogen assoziiert: offene Symbole). Die relativen Änderungen in der terrigenen Komponente sind für alle SE gleich, nicht jedoch im biogen assoziierten Anteil (s.Text).

Partikuläres Fe und Al haben in atmosphärisch deponierten, mineralischen Aerosolen eine Hauptquelle (Chester & Murphy, 1986, 1990). Die niedrigen Oberflächenkonzentrationen von gelöstem Fe zeigen in Verbindung mit deutlich höheren Werten in der Tiefe (Landing & Bruland, 1987) die Beteiligung von Fe an der marinen Primärproduktion (essentieller Nährstoff), Teile des Ozeans sind Fe-limitiert (z.B. Young et al., 1991). Die hier berechnete Verteilung zwischen lithogener und biogener Fe-Fraktion des Partikelflusses kann einfach das Verhältnis von atmosphärischem Netto-Eintrag zu Scavenging von gelöstem Fe widerspiegeln. Etwa ein Drittel des sedimentierten Al stammt nicht aus lithogenem Material, was den Ausführungen in vorangegangenen Abschnitten entspricht.

Die relativen, zeitlichen Veränderungen in den terrigenen Flußanteilen (d.h. das Muster der terrigenen SE-Flüsse) sind für alle SE gleich, da auf mittlere Erdkruste mit konstanten Proportionen der SE untereinander normalisiert wird. Die absoluten Flüsse der lithogenen SE sind zu Beginn des Experimentes und nach ca. 50 Tagen wesentlich höher als zu den übrigen Zeiten (vgl. Abb. 9, 17). Die direkte Ursache scheint allein in einer verstärkten Sedimentation biogenen Materials zu liegen, wie die POC-Flüsse zeigen (s. Abb. 11). Es ist *a priori* nicht zu entscheiden, ob das terrigene Material unmittelbar nach atmosphärischer Deposition 'frisch' sedimentiert wurde oder sich vor dem Absinken schon länger in Suspension befand.

### Element/Titan - Relationen

Die mittleren molaren Element/Titan (El/Ti) - Verhältnisse im insgesamt sedimentierten Material zeigt Abb. 17. Die stärksten Anreicherungen gegenüber der mittleren Zusammensetzung der Erdkruste (Taylor, 1964) treten bei Cd ( $\times 28200$ ), P ( $\times 7200$ ) und Ca ( $\times 5200$ ) auf (gerundete Werte, vgl. Tab. 16). Die Anreicherungsfaktoren  $EF_{Ti}$  von Cu, Mg, Pb und Zn sind ebenfalls groß (1200-420). Mit Ausnahme von Al und Fe sind auch die anderen untersuchten SE angereichert ( $EF_{Ti}$  4-57). Die über alle Proben gemittelten Ti-Verhältnisse von Al und Fe sind denen der Kruste ähnlich ( $EF_{Ti}$  1.6 bzw. 1.7).

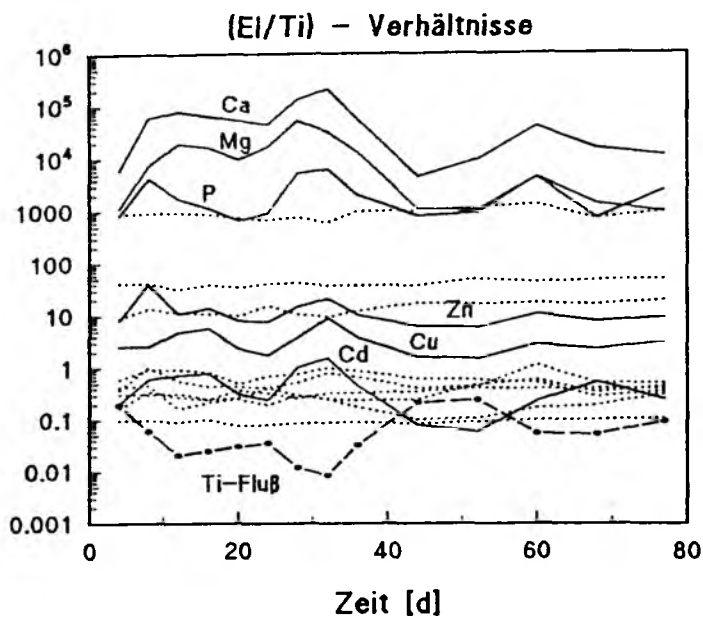


**Abb. 17:** Anreicherungsfaktoren sinkender Partikel ( $EF_{Ti}$ ) gegenüber mittlerer Erdkruste (nach Taylor, 1964). Schwarze Teile der Balken repräsentieren die Restpartikel, weiße Bereiche die gelöste Phase in den Überständen. Zahlen geben die mittleren Anteile der gelösten Fraktionen an (vgl. Abb. 15).

Die El/Ti-Verhältnisse weisen unterschiedliche zeitliche Variationen auf (Abb. 18). Das zeitliche Muster der El/Ti-Quotienten für Ca, Mg, P, Zn, Cu und Cd wird überwiegend durch Veränderungen im Ti-Fluß bestimmt, wie sich durch hyperbolische Regression der molaren (El/Ti)-Werte gegen den Ti-Fluß zeigen läßt. Diese SE zählen zur Gruppe der 'recycled elements', ihre Vertikalflüsse sind an Produktion und Abbau biogener Partikel gekoppelt. (Obwohl Hauptbestandteile von Meerwasser, sind auch Ca und Mg

zu berücksichtigen, da hier nur der partikuläre Fluß betrachtet wird.) Die biologische Produktion sinkender Partikel wird durch wechselnde Anteile terrigenen Materials offenbar nicht beeinflusst. Durch Überlagerung beider Quellen entsteht als Resultat das sedimentierende Material, es ist inhomogen bezüglich der chemischen Zusammensetzung seiner Komponenten. Diese Aussage steht im Einklang mit Modellvorstellungen zum Partikelexport aus der euphotischen Zone, unabhängig davon, ob Sorption gelöster SE (abiogen oder durch Metabolismus; Fowler & Knauer, 1986) oder Partikel-Scavenging vorliegen (Burton & Statham, 1990; Collier & Edmond, 1984).

Diese Behauptung ist auf Ca, Mg, P, Zn, Cu und Cd beschränkt. Im Vergleich treten bei den anderen SE (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, V) nur kleine zeitliche Schwankungen der  $El/Ti$ -Werte auf (Abb.18). Die Aufnahme dieser SE in das sedimentierende Material verläuft parallel zu der von Ti. Das zeigt sich auch deutlich in den Vertikalflüssen (vgl.Abb.9), die als Resultat dieser Parallelität aufgefaßt werden können.



**Abb.18:** Zeitliche Veränderungen der molaren  $(El/Ti)$ -Verhältnisse. Die Ti-unabhängigen SE sind hervorgehoben und gekennzeichnet. Gestrichelte Linien: s.Text. Gesamtfluß von Ti (-----) in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$  zum Vergleich.

Die Aufnahme dieser SE erfolgt in relativ konstanten Verhältnissen der SE untereinander. Allerdings nicht mit den Verhältnissen der Kruste, sondern mäßig bis stark angereichert (Ausnahmen Al und Fe, Abb.17).

Diese Befunde erlauben folgende Schlüsse:

- o Die Ti-unabhängigen SE sind direkt an biologischen Prozessen beteiligt und werden aktiv in oder von biogenen Partikeln aufgenommen. Dieses für Ca, Mg und P erwartete Verhalten wird deutlich in den Sinkstoffallenproben abgebildet. Ebenfalls essentielle SE für marine Organismen sind Cu und Zn, wegen der Unabhängigkeit vom Ti-Fluß muß der metabolisch bedingte Transport wesentlich zu ihrem Gesamtfluß beitragen. Die enge Verknüpfung mit der biologischen Produktion ist auch für Cd ersichtlich, wenngleich ein Cd-Bedarf der Organismen weiterhin unbekannt bleibt. Ob der gesamte, nicht-terrigenen Fluß dieser SE durch Metabolismus verursacht wird, kann aufgrund der vorliegenden (Bulk-) Daten nicht geklärt werden.

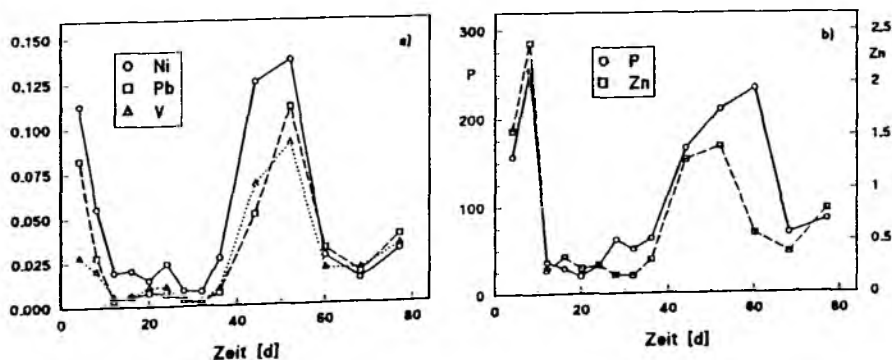
- o Für die anderen SE überwiegt die passive Aufnahme durch sinkende Partikel, und zwar unabhängig von der jeweiligen Quelle einzelner SE. Natürlich sind auch hier die biologisch produzierten, sinkenden Partikel die eigentliche Transportphase, an deren Existenz der Vertikaltransport auch dieser SE gekoppelt ist. Im Gegensatz zu der zuvor genannten SE-Gruppe handelt es sich bei Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Si und V allerdings nur um einen mittelbaren Effekt. Diese Elemente waren während des Untersuchungszeitraumes gleichmäßig verfügbar, da die Interelement- bzw. El/Ti-Verhältnisse zeitlich nur wenig schwanken.
- o Die hohen  $EF_{Ti}$ -Werte (Ausnahmen Al und Fe) zeigen, daß die lithogenen Beiträge einzelner SE nur klein sind, als Hauptquellen der transportierten SE-Massen kommen suspendierte, nicht-lithogene Partikel oder die gelöste Phase in Betracht (Partikel-Scavenging bzw. Sorptions-Scavenging).

### 5.8 Biogen assoziierte SE-Flüsse

Die um ihre terrigenen Anteile korrigierten totalen SE-Flüsse in die Sinkstoffalle werden im Folgenden als biogen assoziierte Flüsse (BAF) bezeichnet. Eine derartige vereinfachende Definition wird der heterogenen Natur der biogenen Partikel sicherlich nicht gerecht, gemeinsam mit den bereits zuvor beschriebenen Annahmen kann sie nur als eine vorläufige Arbeitshypothese fungieren.

Die absoluten BAF und ihre zeitlichen Veränderungen (vgl. Abb. 19) sind unabhängig von der terrigenen Komponente. Der dominierende Einfluß der Sedimentation biogenen Materials zeigt sich deutlich, verglichen mit dem terrigenen Anteil sind aber durchaus Veränderungen in den Kurvenverläufen zu erkennen (Abb. 16, 20). Eine Regressionsanalyse (1. Grades) legt die Einteilung der untersuchten SE in verschiedene Gruppen nahe.

Die BAF von Al, Co, Pb, Ni, Si und V sind untereinander positiv korreliert ( $0.88 < 0.98$ ). Fe und Cu können mit der Einschränkung teilweise schlechterer Interelement-Korrelationen ebenfalls zu dieser Gruppe gezählt werden, die erklärten Streuungen liegen in jedem Fall über 50%. Zwischen dieser und einer weiteren Gruppe (P, Zn, Cd) steht der BAF von Mn, der zu allen der vorgenannten SE gute Korrelationen aufweist. Daraus kann auf die Existenz von zwei verschiedenen SE-Trägerphasen oder zwei Klassen von Sorptionsstellen an/in den Partikeln geschlossen werden, die die SE der beiden Gruppen in unterschiedlichem Ausmaß zu binden vermögen. Da jedoch für die erwähnten SE die Kurven-



**Abb. 19:** Mit biogenen Partikeln assoziierte SE-Flüsse von a) Ni, Pb, V und b) P (linke Ordinate), Zn (rechte Ordinate). Alle Werte in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$  (beachte hier die verschiedenen Ordinaten-skalen). Die entsprechenden terrigenen Komponenten (Faktor 50-100 kleiner) sind nicht gezeigt; Kurvenverläufe in den terrigenen Flußanteilen aller SE wie in Abb. 16.

verläufe einem grundsätzlich ähnlichen Muster folgen (Abb.16,19), sind eher Unterschiede in der Art der Bindung zu erwarten. Im Fall von Mn ist keine bevorzugte Bindung zu erkennen; dies könnte nach Landing & Bruland (1987) auch die Folge einer 'eigenen', partikulären Oxohydroxophase von Mn sein. Die mögliche Existenz von Mn in zwei verschiedenen Trägern erscheint plausibel, da dieses SE z.B. in zwei Oxidationsstufen im Meerwasser vorkommt, die unterschiedliche Partikelaffinitäten aufweisen (ibid.; vgl. Turner et al., 1981).

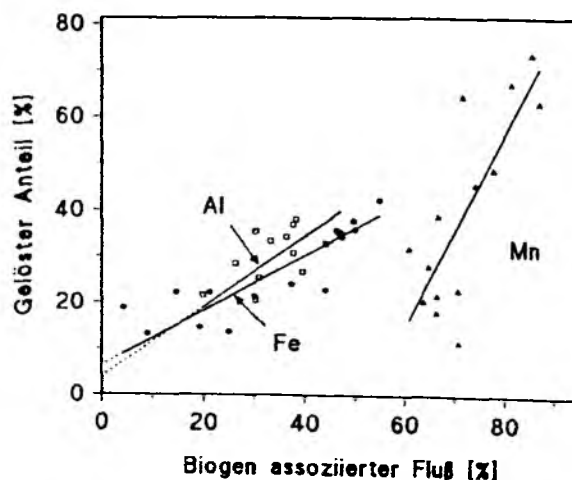
Bei Cr fällt eine Zuordnung schwer, da gegenüber Cu eine starke Korrelation vorliegt ( $r = 0.90$ ), weitere Beziehungen aber zu SE aus beiden der zuvor genannten Gruppen bestehen (zu Co, Pb bzw. zu Cd;  $r = 0.70-0.77$ ). Da für Cr nur eine schwache biogeochemische Kontrolle vorliegt (Jaendel & Minster, 1987), sind für eine eindeutige Zuordnung weitere Cr-Messungen notwendig.

Bei Ca und Mg, deren Flüsse durch biogenes Material dominiert werden ( $BAF > 89\%$ ), bestehen keine signifikanten Inter-element-Relationen mit den übrigen SE. Ca- und Mg-angereicherte Träger (hauptsächlich Kalkschalen) spielen für den SE-Transport nahe der Meeresoberfläche nur eine untergeordnete Rolle, was auch aus anderen Untersuchungen hervorgeht (z.B. Boyle et al., 1981, Collier & Edmond, 1984).

Die Partikel Flüsse von Mn, Si, V, Co und Cr werden durch Assoziation mit biologisch induziertem Partikeltransport dominiert. Der Transport von Mn ist zu  $72 \pm 8\%$  mit dem Fluß biogenen Materials verknüpft, die Werte für V ( $92 \pm 2\%$ ), Si ( $90 \pm 2\%$ ), Co ( $96 \pm 0.4\%$ ) und Cr ( $92 \pm 4\%$ ) liegen etwas höher. Für keines der genannten SE außer Cr läßt sich eine systematische zeitliche Veränderung des biologisch assoziierten Flußanteiles nachweisen. Bei Cr nimmt dieser Anteil in den Proben 10 und 11 signifikant ab, was etwa einer Verdoppelung des terrigenen Cr-Flusses während dieser Zeit entspricht. Da auch andere Befunde auf ein solches Sedimentationsereignis hindeuten (s.o.) könnte Cr als qualitativer Indikator für terrigenen Eintrag verwendet werden. Dieses terrigene Signal wird aber nicht in den biologisch assoziierten Flüssen von Al, Fe, Co, V, und Mn abgebildet. Demnach hätte Cr in Tonmineralen einen stärker refraktorischen Charakter, der mittlere Cr-Rücklösungsanteil von nur  $1.4 \pm 0.2\%$  unterstützt diese Vermutung.

### Gelöste vs. biogen assoziierte SE Fraktionen

Aus den SE-Verteilungen zwischen den Restpartikeln und den überstehenden Lösungen können wegen der schlecht charakterisierbaren physikalisch-chemischen Bedingungen in den Fallenproben wahrschein-



**Abb.20:** Gelöste Anteile von Al, Fe und Mn in Relation zum biologisch assoziierten Fluß (Al:  $r = 0.63$ , Fe:  $r = 0.86$ , Mn:  $r = 0.80$ ). Achsenabschnitte aus der linearen Regression (Al:  $3.7 \pm 7.5\%$ , Fe:  $6.1 \pm 3.2\%$ ) entsprechen den geschätzten Löslichkeiten aus terrigenem Material.



lich keine allgemeingültigen, geochemischen Schlußfolgerungen gezogen werden. Es ist jedoch erstaunlich, daß die gelösten Anteile von 8 der 16 untersuchten SE zu ihren BAF proportional sind (vgl. Abb. 20).

Bei Fe und Al liefern die auf einen (theoretisch) verschwindenden BAF (d.h. ausschließlich lithosphärischen SE-Fluß) extrapolierten Ordinatenabschnitte Schätzwerte für die Fe- und Al-Löslichkeiten aus terrigenem Material. Es ergeben sich für beide SE realistische Löslichkeiten (Fe:  $6 \pm 3\%$ , Al:  $4 \pm 2\%$ ; vgl. Chester, 1986; Maring & Duce, 1990).

Stellvertretend für Ca, Cd, Cu, Mg, P und Zn (alle Steigungen  $> 1$ ) zeigen die Mn-Daten jedoch (Abb. 20), daß derartige Betrachtungen die Forderung nach Massenerhalt zu verletzen scheinen. Denn die beschriebene Relation setzt zwei unterschiedlich und unabhängig voneinander definierte Anteile der insgesamt gemessenen SE-Flüsse zueinander in Beziehung, die sich zwar auf denselben SE-Totalfluß beziehen, aber nach verschiedenen Kriterien berechnet wurden. Allerdings können nicht (wie die Grafik z.B. für Mn suggeriert) nur etwa 30% des Mn-BAF die sehr viel größeren Unterschiede in den gelösten Fraktionen ( $\approx 60\%$  des gesamten Mn-Flusses) verursachen. Bei den anderen sechs SE sind diese Widersprüche noch ausgeprägter, da die Steigungen in den entsprechenden Diagrammen größer sind als bei Mn.

Die linearen Relationen sind für die hier genannten SE zwar statistisch signifikant, eine Erklärung für die zuvor geschilderten Phänomene steht jedoch aus. Nur bei Fe und Al erscheinen die präsentierten Daten plausibel.

Eine weitere Beobachtung im Zusammenhang mit den überstehenden Lösungen betrifft Cd und P. Interessanterweise zeigen die Differenzen der Cd- und P-Anteile in Lösung ( $\%Cd_{diss} - \%P_{diss}$ ) mit den partikulären Cd/P-Quotienten in den Fallproben einen signifikanten exponentiellen Zusammenhang der Form  $y = a \cdot e^{bx}$  ( $r = 0.96$ ). Daraus könnte gefolgert werden, daß mit zunehmender Anreicherung von Cd relativ zu P die labil gebundenen Cd-Anteile in den sinkenden Partikeln ebenfalls zunehmen. Dies wäre konsistent mit den im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnissen (vgl. auch 6.4).

## 5.9 Beziehungen zwischen Cd und P

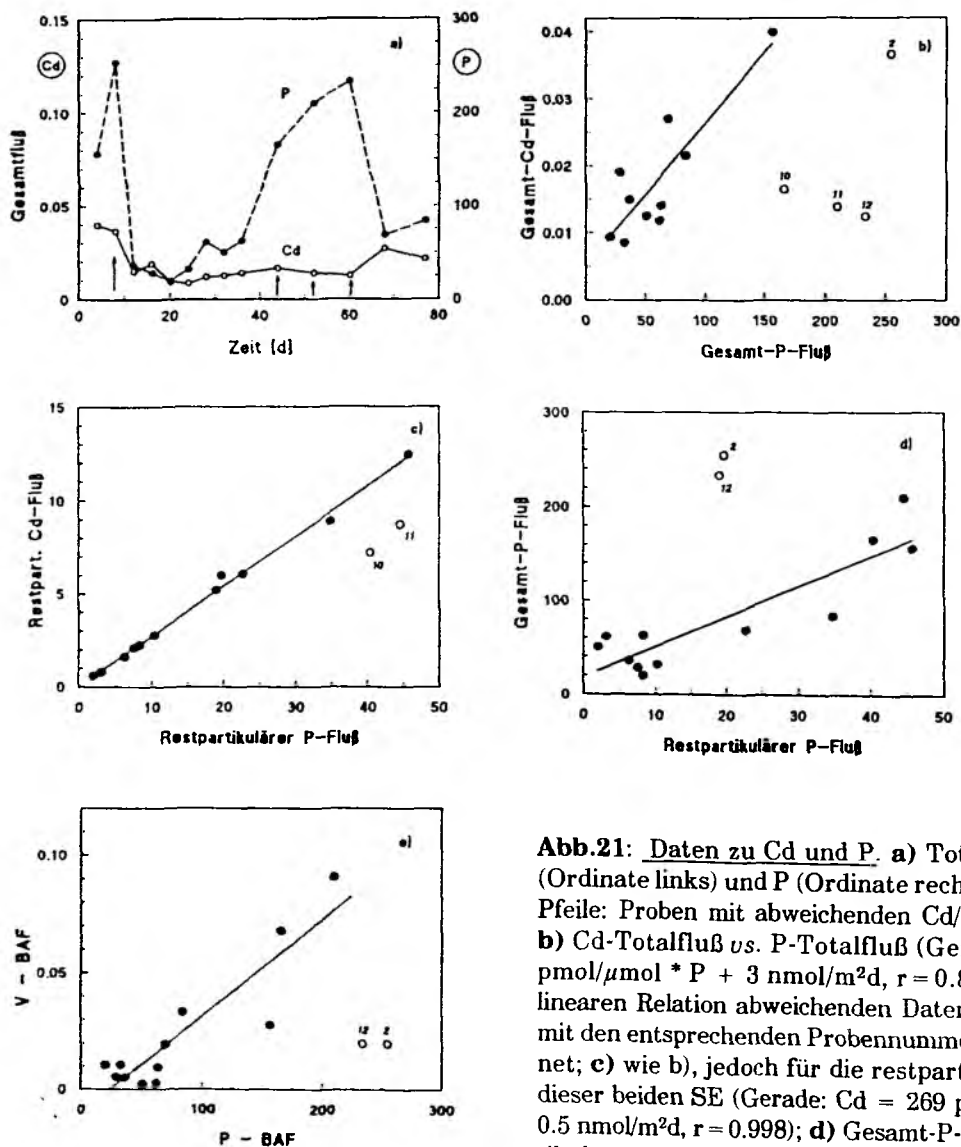
Cd zeigt ein Nährstoff-ähnliches Verhalten im Ozean. Die signifikantesten Korrelationen bestehen mit Phosphat und wurden zunächst für die gelöste Phase gefunden (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978). Die biogeochemischen Kreisläufe beider SE im Meer werden von der biogenen Partikelbildung und dem intensiven Recycling des sinkenden Materials geprägt (Bruland et al., 1978). Die Cd-Gehalte in sedimentierten Foraminiferen-Schalen wurden als paläo-ozeanographischer Tracer für die P-Verteilung im historischen Ozean vorgeschlagen (Boyle, 1981; 1988). Die lineare Beziehung zwischen diesen beiden SE und damit auch die Interpretierbarkeit von Cd als direktes P-Analogon wird durch jüngere Untersuchungen zunehmend in Frage gestellt. Das gelöste Cd/P-Verhältnis in Tiefenwasser ist nicht konstant (200-400 pmol/ $\mu$ mol; Boyle, 1988). Weiterhin treten im Oberflächenwasser sowohl negative als auch positive [Cd]-Abweichungen auf, es existieren regional charakteristische [Cd]/[P]-Verhältnisse (E.A. Boyle, P. Saager; pers. Mitt. 1992).

Darüber hinaus wird die Praxis, Cd/P-Relationen über die ganze Wassersäule geschlossen zu analysieren, in Zweifel gezogen (Saager et al., 1992). Diese Autoren schlagen vor, Tiefenprofile von Cd/P-Verhältnissen (d.h. Quotienten) zu studieren, da in der alleinigen Betrachtung von Cd/P-Steigungen (Cd-vs.-P-Plots) die advektiven Terme nicht angemessen berücksichtigt werden. Die Aufnahme von Cd und P in Oberflächen-SPM, dem Vorläufer sinkender Partikel, ist i.a. mit einer gegenüber P bevorzugten Anreicherung von Cd relativ zum umgebenden Meerwasser verbunden. Eine wichtige und bislang offene

Frage betrifft das Regenerationsverhältnis von Cd und P. Die Freisetzung dieser beiden SE aus sinkenden Partikeln erfolgt fast ausschließlich in Tiefen oberhalb von  $\approx 1000\text{m}$  (z.B. Collier & Edmond, 1984; Frew & Hunter, 1992). Es ist jedoch bislang unsicher, ob diese Rücklösung für Cd und P in konstanten Proportionen erfolgt. Messungen von partikulären Cd- und P-Flüssen in Oberflächennähe mit Sinkstoffallen sind mit einer Ausnahme aus dem Pazifik unbekannt (Knauer & Martin, 1981).

### Partikuläre Cd- und P-Vertikaltransporte

Die totalen Cd- und P-Flüsse schwanken im Verlauf des Experimentes erheblich, dabei ist die zeitliche Variabilität für Cd (Faktor  $\leq 5$ ) wesentlich geringer als bei P (bis zu Faktor 13; Tab.12, Abb.21a). Während der P-Fluß ähnlich variabel ist wie der der meisten anderen SE, folgt der Cd-Fluß diesen Veränderungen nur teilweise (Abb.21, vgl. Abb.9). Für vier der insgesamt 14 Proben besteht eine



**Abb.21: Daten zu Cd und P.** a) Totalflüsse von Cd (Ordinate links) und P (Ordinate rechts) in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ . Pfeile: Proben mit abweichenden Cd/P-Verhältnissen; b) Cd-Totalfluß vs. P-Totalfluß (Gerade:  $\text{Cd} = 250 \text{ pmol}/\mu\text{mol} * \text{P} + 3 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ,  $r = 0.88$ ), die von der linearen Relation abweichenden Datenpunkte (4) sind mit den entsprechenden Probennummern gekennzeichnet; c) wie b), jedoch für die restpartikulären Flüsse dieser beiden SE (Gerade:  $\text{Cd} = 269 \text{ pmol}/\mu\text{mol} * \text{P} + 0.5 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ,  $r = 0.998$ ); d) Gesamt-P-Fluß vs. restpartikulärer P-Fluß. Die beiden gekennzeichneten Proben (2,12) gehen nicht in die lineare Regression ein

(Gerade:  $P_{\text{total}} = 3.67 * P_{\text{RPF}} + 9.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ,  $r = 0.90$ ); e) Biologisch assoziierte Flüsse (BAF) von V vs. P, die beiden gekennzeichneten Proben (2,12) gehen nicht in die lineare Regression ein (Gerade:  $V = 0.44 \text{ nmol}/\mu\text{mol} * \text{P} + 12 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ,  $r = 0.91$ ).

signifikante Abweichung von der für die anderen Proben beobachteten Cd/P-Relation. Diese vier Proben (Nr.2,10,11,12) weisen zudem die höchsten P-Flüsse auf, sie werden gesondert diskutiert.

Die Flüsse von Cd und P sind im Zusammenhang mit biogenen Partikeln zu interpretieren, da die terrigenen Beiträge vernachlässigbar klein sind ( $< 0.1\%$ , s.o.; vgl. Noriki & Tsunogai, 1992). Der mittlere Gesamt-P-Fluß ist genauso groß wie der in eine ebenfalls in 150m Tiefe driftende Falle im NO-Pazifik (NO-Atlantik:  $117 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ , NO-Pazifik:  $110 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ; Knauer & Martin, 1981). Dieses ist erstaunlich, da zwischen beiden Regionen deutliche geochemische Unterschiede bestehen (z.B. Broecker & Peng, 1982; Bruland, 1983). Weitere Unterschiede betreffen den Sinkstoffallentyp, Jahr und Saison. Demgegenüber liegt der totale Cd-Fluß in dieser Studie ( $18 \text{ nmol}/\text{m}^2\text{d}$ ) durchschnittlich um 40% höher als im NO-Pazifik. Die resultierende Differenz zwischen der atlantischen und der pazifischen Cd/P-Steigung im partikulären Vertikalfuß entspricht gerade dem interozeanischen Unterschied in den gelösten [Cd]/[P]-Steigungen oberhalb der Thermocline (Yeats, 1988). Die Variabilität in den partikulären SE-Flüssen nahe der Oberfläche zeigt sich auch in den Cd/P-Quotienten für die Gesamtflüsse ( $50\text{-}670 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$ ); sie macht beispielhaft für viele Parameter dieses Experimentes deutlich, mit welchen Unsicherheiten Mittelwerte behaftet sein können.

### Eine These zum Cd-Kreislauf nahe der Oberfläche

Die Cd/P-Relation zeigt für 10 der 14 Proben einen linearen Zusammenhang in den totalen Flüssen ( $r = 0.88$ , Abb.21b). Die Steigung von ca.  $250 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$  (nur für diese 10 Proben) stimmt mit einem mittleren Cd/P-Wert von  $260 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$  überein, den Yeats (1988) für die oberen 1500m im gesamten N-Atlantik zusammengestellt hat. (Diese Tiefenbegrenzung orientiert sich am Phosphat-Maximum, mögliche Veränderungen des Cd/P-Verhältnisses durch Tiefenwasseradvektion mit anderer Cd/P-Charakteristik und diagenetische Prozesse werden so weitgehend eliminiert; Yeats, 1988.) Wie an anderer Stelle in dieser Arbeit gezeigt wird, sind die Cd/P-Steigungen in Oberflächen-SPM höher als im umgebenden Meerwasser ( $420$  vs.  $250 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$ , im Gebiet der driftenden Falle). Dies wird durch weitere Untersuchungen im NO-Atlantik (unveröff.) und im Pazifik bestätigt (Bruland et al., 1978; Collier & Edmond, 1984: ca.  $400\text{-}700 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$ ). Wird das Cd/P-Verhältnis in größeren Tiefen hauptsächlich durch die Auflösung von partikulärem Material bestimmt, so muß in der oberen Wassersäule zumindest ein Teil des partikulären Cd schneller regeneriert werden als P. Diese von Collier & Edmond (1984) aus Modellstudien abgeleitete Hypothese findet hier eine Bestätigung durch das direkte Experiment. Das sedimentierende Material weist im O-Pazifik und im NO-Atlantik Cd/P-Steigungen entsprechend den gelösten 'Hintergrund'-Werten oberhalb der permanenten Thermocline auf (Atlantik: diese Arbeit, Pazifik: Knauer & Martin, 1981; Yeats, 1988). So muß das schnelle Cd-Recycling in Tiefen  $< 150\text{m}$  stattfinden. Im Oberflächenwasser sollte deshalb die Aufenthaltszeit von Cd gegenüber P wesentlich größer sein. In Abhängigkeit vom jeweils betrachteten Tiefenintervall wurden 1.4-2 mal längere Aufenthaltszeiten für Cd berichtet (Abe et al., 1990; Knauer & Martin, 1981); sie stützen die hier vorgestellte These.

Die zurückgelösten Anteile von P und Cd sind (über die Gesamtdauer des Experimentes gemittelt) etwa gleich groß (77 bzw. 69%, Tab.13). Dies scheint anzuzeigen, daß Cd und P in gleichen Verhältnissen in biogenes (organisches) Material aufgenommen werden. Der Beitrag von partikulärem Cd zum 'standing stock' dieses SE ist nahe der Oberfläche sehr viel größer als in tieferen Wasserschichten (vgl. auch Sherrell & Boyle, 1992). Zudem liegt ein wesentlicher Anteil des Cd in der Oberfläche, nicht jedoch in der Tiefe, in Form von organischen Komplexen vor (Helmers, 1991; Westerlund & Öhman, 1991). Die

mögliche (Ad-) Sorption einer zusätzlichen, labileren Cd-Fraktion ist leicht reversibel und kann so die beobachtete Cd-Anreicherung in Oberflächen-SPM relativ zu sinkendem Material erklären.

Ebenso könnte dies ein Grund für die überwiegende organische Assoziation von Cd im Oberflächenwasser sein. Dort wird eine Umwandlung von anorganisch in organisch komplexiertes Cd vermutet; ein Teil des organisch gebundenen Cd muß jedoch (wahrscheinlich durch Partikeltransport) aus der Deckschicht exportiert werden, da auch in größeren Tiefen organisch komplexiertes Cd beobachtet wird (Helmerts, 1991). Möglicherweise steht die allgemeine Beobachtung extremer Abreicherungen von gelöstem Cd in der Oberfläche (rel. zu Tiefenwasser) im Zusammenhang mit einer zwar signifikanten, experimentell jedoch nur schwer zugänglichen Cd-Fraktion in kolloidalem Material (Wells & Goldberg, 1991). Letzteres könnte, wenn auch schnell reversibel, die Cd-Aufnahme in organische Substanz begünstigen. Diese Vorstellung steht im Einklang mit einem (relativ zu P) bevorzugten Cd-Recycling nahe der Oberfläche. Sie bildet jedoch zunächst einen Widerspruch zu einer Vermutung von Boyle (1988), der eine etwas tiefere Cd-Regenerierung im Vergleich zu P als Erklärung für den Knick in der globalen Cd/P-Steigung vorschlug. Der Widerspruch ließe sich auflösen, wenn die etwas tiefere Regeneration von Cd sich allein auf die Partikel stützen würde, die bereits einige 100m gesunken sind und keine schnell remobilisierbare Cd-Fraktion mehr besitzen. Das hier vorgeschlagene Modell zum Cd-Kreislauf würde so zwei partikuläre Fraktionen dieses SE in organischem Sinkstoff erfordern. Sicherlich tragen auch advective Terme (vorgeformte, höhere Cd/P-Verhältnisse in zugemischten Wassermassen), vielleicht auch diagenetische Prozesse zu den relativ zu P höheren Cd-Konzentrationen bei (vgl. Frew & Hunter, 1992).

### **Abweichende Cd/P-Verhältnisse**

In der vorstehenden Diskussion der Cd- und P-Daten wurden vier Proben der Driftfalle zunächst ausgeklammert. Sie sind durch Abweichungen von der für die anderen 10 Proben berechneten Regressionsgeraden ausgezeichnet (Abb.21b). Die Anomalien treten bei Proben mit vergleichsweise hohen Gesamt-P-Flüssen auf, die zugehörigen Gesamt-Cd-Flüsse liegen innerhalb des Bereichs der 10 übrigen Proben (Abb.21b). Die P-Flüsse in diesen vier Proben sind um Faktor 1.9-6.4 höher als die Regression erwarten läßt, in anderer Notation liegen die Cd-Defizite zwischen 44 und 80%. Ein Unterscheidungskriterium können die restpartikulären Flüsse von Cd und P liefern, ein anderer Weg stützt sich auf das Element V. Die beiden Methoden werden nacheinander vorgestellt, sie liefern übereinstimmende Aussagen.

Der Restpartikel-Ansatz: Im vorliegenden Datensatz existiert ein signifikanter, linearer Zusammenhang zwischen den restpartikulären Flüssen von Cd und P. Abweichungen bestehen nur für die Proben 10 und 11 (relative Cd-Defizite ca.30%), nicht aber für die beiden anderen fraglichen Proben (2,12; Abb.21c). Die Variabilität der Restpartikelgehalte bzw. -flüsse reicht also bei weitem nicht aus, um die Abweichungen im Totalfluß (44-80% in den vier Proben) bewirken zu können. Die Diskrepanzen sind deshalb nur durch unterschiedliche Rücklösung von Cd und P zu erklären. Ein sensibles Maß für etwaige, anormale Rücklösung eines SE ist die Regression des totalen SE-Flusses als Funktion des restpartikulären Flusses (RPF) dieses Elementes. Abb.21d zeigt diese Daten für P aus der driftenden Falle. Die deutlichen Abweichungen bei den Proben 2 und 12 zeigt ausnehmend hohe, gelöste P-Anteile an, in den beiden anderen kritischen Proben (10,11) liegt eine den übrigen Proben entsprechende Phasenverteilung für P vor.

**Der V/P-Ansatz:** Der zweite Ansatz beruht auf der Ähnlichkeit der marinen Geochemie von Phosphat und V (Collier, 1984; Jaendel et al., 1987; Shiller & Boyle, 1987). V wird wegen seiner Bedeutung für einige marine Enzyme als essentiell betrachtet (Kustin & McLeod, 1983; Wever et al., 1987), es wird durch Organismen aktiv aufgenommen. Für sinkende Partikel wurden in verschiedenen Meeresgebieten lineare V/P-Relationen beobachtet (Shiller & Boyle, 1987). Das durch partikulären Transport aus der Oberfläche entfernte V entspricht nur einem geringen Bruchteil des V-Reservoirs (Middelburg et al., 1988). Deshalb kann, im Gegensatz zu Cd, die Möglichkeit eines temporären V-Defizits in der Oberfläche mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Abweichungen im partikulären V/P-Verhältnis sollten daher auf Fluktuationen im P-Fluß zurückzuführen sein.

Die V/P-Grafik zeigt, daß nur für zwei der vier fraglichen Proben (2,12) ein P-Überschuß vorlag (Abb. 21e). - Hier sind die biogen assoziierten V- und P-Flüsse dargestellt, da die Frage nach den Ursachen der relativen Cd-Defizite sich allein auf den biologisch erzeugten Partikelfluß bezieht. (Dies entspricht nur für V einer kleinen Korrektur von durchschnittlich 3%, P ist zu > 99% biogen assoziiert, s.o.). -

Beide Verfahren zur Beurteilung der relativen Cd/P-Anomalien führen unabhängig voneinander zu identischen Ergebnissen: In zwei Proben der driftenden Falle (10,11) liegt ein Cd-Defizit vor, zwei weitere weisen einen P-Überschuß auf. Somit liegen zwei verschiedene Ursachen für gleichartige Beobachtungen in den vier Proben vor. Die zusätzlichen P-Mengen scheinen im/am sinkenden Material nur recht schwach gebunden zu sein, wie die stark erhöhten Lösungsanteile für P in diesen beiden Proben zeigen. Bei den anderen beiden kritischen Proben (10,11) scheint ein Cd-Defizit bereits in den (stärker refraktorischen) Restpartikeln vorzuliegen (vgl. die Cd-Gehalte im Sinkstoff, Abb.8). Der so vorgeformte Cd-Mangel wird durch ungleiche Rücklösung von P und Cd noch verstärkt (Abb.21d).

### Mögliche Ursachen der Cd/P-Anomalien

Bei kurz nacheinander folgenden P-Überschüssen und Cd-Defiziten ist die Frage nach möglichen Ursachen schwierig zu beantworten. Da keine Anzeichen für einen analytischen Artefakt vorliegen, werden hier verschiedene Hypothesen zur Erklärung des Phänomens vorgestellt.

- i) Ein Cd-Defizit im partikulären Vertikalfluß kann durch einen Mangel an (gelöstem) Cd hervorgerufen werden, da für dieses SE kein biologischer Bedarf bekannt ist (im Sinne eines limitierenden Nährstoffes). Aus einem spätwinterlichen Oberflächenschnitt im NO-Atlantik ergab sich ein negativer Achsenabschnitt, d.h. Cd ist eher verbraucht als P (Kremling & Pohl, 1989). Dies würde mit (vorübergehenden) Cd-Defiziten in der Deckschicht zusammenpassen. Sommerdaten derselben Autoren ergaben (in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Daten, s.6.5) endliche Cd-Konzentrationen in Phosphat-abgereichertem Wasser ( $\leq 0.08 \mu\text{mol/dm}^3$ ), die im Driftgebiet der Sinkstoffalle relativ starke, kleinräumige Schwankungen aufwiesen. Ähnliche kleinskalige Variabilitäten ('patchiness') könnten zu den hier vermuteten, kurzfristigen Cd-Defiziten geführt haben.
- ii) Die Effektivität der Cd-Aufnahme durch Organismen kann sich ändern. Eine derartige Diskriminierung von SE (u.a. Cd) gegenüber P kann bei erhöhten  $[\text{SE}]/[\text{P}]$ -Verhältnissen auftreten (Boyle et al., 1981; Hunter & Ho, 1991). Da dieser Mechanismus zu endlichen Restkonzentrationen der SE in nährstoffabgereichertem Wasser führt, sollte eine Überprüfung dieser Hypothese im Prinzip möglich sein. Da im vorgestellten Experiment die angenommene Cd-Abreicherung jedoch nur vorübergehend war (Zeitskala von einigen Tagen), ergibt sich das technische Problem, diese postulierte Variabilität in hinreichender zeitlicher Auflösung experimentell zu bestimmen. Alternativ könnte die Diskriminierung des SE auch nur soweit voranschreiten, bis wieder 'normale'  $[\text{SE}]/[\text{P}]$ -

Werte vorliegen, die dann auch im Partikelfluß abgebildet werden.

- iii) Die veränderten Cd/P-Verhältnisse könnten auf höhere P-Flüsse zurückzuführen sein. Hier ergibt sich einerseits die Frage nach der Quelle dieser zusätzlichen P-Menge. Außerdem würde dann das Cd/P-Verhältnis kleiner; die Cd-Diskriminierung sollte kleiner werden (s.o.) und so den hypothetischen Effekt zumindest abschwächen. Wenn das Diskriminierungsmodell von Boyle (1981) gilt, müßte für Szenario iii die gelöste Cd-Konzentration von Beginn an recht niedrig sein. Allerdings sind die Zeitkonstanten derartiger Prozesse unbekannt, so daß hier keine weitere Diskussion möglich ist.
- iv) Kleinere Cd/P-Werte könnten durch Schwimmer verursacht werden. Dann wäre jedoch anzunehmen, daß diese ein signifikant anderes Cd/P-Verhältnis aufwiesen als das übrige sinkende Material oder zumindest bevorzugt P an die Fallenproben abgeben. Die Daten unterstützen diese Vermutung jedoch nicht, da die Proben, in denen Schwimmer gefunden wurden (1,2,10-14), sowohl hohe (1,2,10, 11) als auch niedrige P-Flüsse aufweisen (13,14).

Diese Hypothesen können hier grundsätzlich weder verifiziert noch zurückgewiesen werden, da in jedem Fall chemische Daten aus der Wassersäule über der driftenden Falle notwendig wären.

Die relativen Cd-Defizite können verschwinden, wenn a) 'frisches' Cd zugeführt wird, oder b) die Recycling-Intensität von Partikeln stark zunimmt und gleichzeitig Cd schneller freigesetzt wird als P. Für die Option b) gibt es z.Zt. keine Anhaltspunkte; für eine Zufuhr von Cd aus externen Quellen könnten atmosphärische Deposition oder Advektion verantwortlich sein.

Die Falle unterlag während ihrer Drift abwechselnd zyklonalen und antizyklonalen Einflüssen (Kap.5.1). Die den Proben mit einem scheinbaren Cd-Defizit folgenden Intervalle (3,13) lassen sich zyklonalen Bewegungen des umgebenden Wasserkörpers zuordnen (Abb.10). Das damit verbundene, divergenzbedingte Upwelling könnte eine Zufuhr von Wasser mit höheren Cd/P-Quotienten aus größeren Tiefen bewirkt haben. Die hier präsentierten Ergebnisse tragen zu der zur Zeit intensiv und sehr kontrovers geführten Diskussion von Cd/P-Relationen im Ozean bei. Sie unterstreichen, daß für die obere Wassersäule die Partikel insbesondere für Cd eine kompliziertere Rolle für dessen Verteilung spielen als bisher angenommen.

## 6 OBERFLÄCHENSCHNITT IM NO-ATLANTIK

SPM in der euphotischen Zone ist der unmittelbare Vorläufer der sinkenden Partikel, hier bildet sich ein Großteil der partikulär gebundenen SE. Aus diesem Reservoir wird wesentlich der partikuläre SE-Fluß in den tiefen Ozean gespeist. Gemessen an der Bedeutung des Oberflächen-SPM sind die Kenntnisse über seine SE-Gehalte und ihre regionalen Verteilungen bislang recht gering (vgl.1.1).

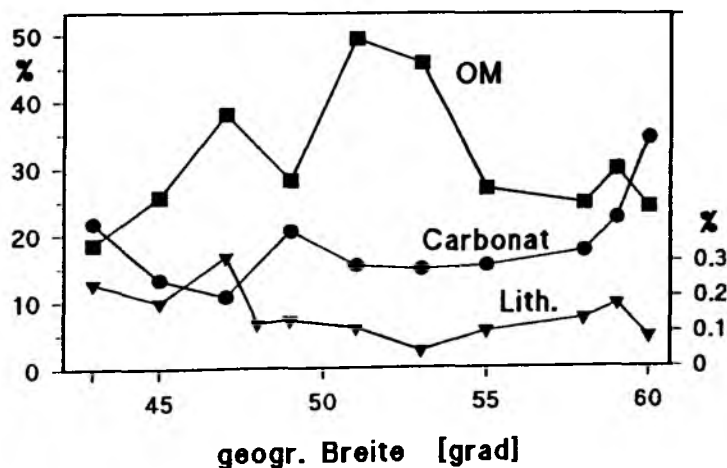
Der Oberflächenschnitt mit dem KPS (S-N-Richtung bei 20°W im Mai/Juni 1989) erstreckte sich im gemäßigten NO-Atlantik vom nordöstlichen Rand des Subtropenwirbels bis in die subpolare Region (43-60°N; vgl. Tchernia, 1980) und durchschneidet die 'eddy zone' des NO-Atlantiks (Leach, 1990). Hier sind infolge der stetig wechselnden Wirbelaktivität neben der (chemischen) Inhomogenität der Deckschicht auch ausgeprägte hydrographische Variabilitäten zu erwarten, die sich auch in den SE-Daten niederschlagen können.

Die meisten der hier vorgestellten Meßgrößen bzw. der daraus berechneten SE-Daten für die ozeanische Deckschicht weisen eine starke räumliche Variabilität auf. Da großskalige Untersuchungen des Oberflächen-SPM in NO-Atlantik bislang fehlten, sind hier präsentierte Mittelwerte deshalb vielfach eher als Momentaufnahme denn als repräsentative Werte für dieses Seegebiet zu betrachten. Die Aussagekraft derartiger Mittelwerte wird sich erst durch vergleichende Untersuchungen in anderen Jahren und Jahreszeiten ermitteln lassen.

Bei Vergleichen zwischen der Driftfallenstudie und dem KPS-Schnitt ist zu berücksichtigen, daß die beiden Experimente in verschiedenen Jahren, jedoch zu vergleichbaren Jahreszeiten durchgeführt wurden (s.2.4).

### 6.1 Hauptkomponenten im Oberflächen-SPM

Die Einteilung des SPM in Hauptkomponenten sowie deren Berechnung folgt den Ausführungen zum Driftfallenexperiment. Die Massenanteile der lithogenen Fraktionen waren in allen Proben unbedeutend (<0.3%), organisches Material (OM) und biogene Carbonate machten durchschnittlich etwa 31% bzw. 19% des Oberflächen-SPM aus (Abb.22). Daraus läßt sich ein mittlerer Opalanteil von ca. 50% errechnen; auf eine Diskussion dieser Fraktion wird hier aber wegen der fehlenden Si-Gehalte verzichtet.



**Abb.22:** Hauptkomponenten-Anteile im Oberflächen-SPM entlang des Schnittes in Prozent. Linke Ordinate für OM und Carbonat (Probe 4 wegen unsicherer POC-Daten nicht gezeigt), rechte Ordinate für LM.

Das mittlere  $C_{org}/C_{carb}$ -Verhältnis im SPM beträgt  $\approx 7.4$ , für die sinkenden Partikel in 150m Tiefe (s.5.3) ergab sich ein Mittelwert von  $\approx 2.1$ . Dies zeigt den schnelleren Abbau von OM in den obersten 150m der Wassersäule an. Ein quantitativer Vergleich ist wegen der beobachteten Variabilitäten und der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen bei der Probennahme allerdings kaum sinnvoll (Driftstudie 1988, SPM-Proben aus 1989; verschiedene räumliche Ausdehnungen der Untersuchungsgebiete). Außerdem deuten die SE-Daten darauf hin, daß ein Teil der biogenen Carbonate erst in einer Tiefenzone gebildet wird, die mit dem Pumpsystem nicht zugänglich ist.

Die OM-Anteile sind etwas kleiner als die geschätzten Oberflächenwerte aus dem Westatlantik (*in-situ*-Filtration, 45-56% OM; Sherrell & Boyle, 1992). Die OM-Anteile am SPM weisen in der Mitte des Schnittes erhöhte Werte auf, während die Carbonatfraktion recht konstant ist und nur im Norden leicht ansteigt (Abb.22). Möglicherweise reflektiert diese OM-Verteilung Unterschiede in der Produktionssituation; im Süden könnte die Blüte bereits zuende gegangen sein, im Mittelteil wurde eine aktive Zone durchquert, während im Norden noch eine Vorblütenlage vorgefunden wurde. Letzteres deckt sich auch mit den nach Norden ansteigenden  $PO_4$ -Konzentrationen (Tab.22).

Die im Süden (43-47°N) gefundenen Anteile von lithogenem Material (LM) sind durchschnittlich doppelt so hoch wie in den höheren Breiten (0.24% bzw. 0.12%). Ein entsprechender Hinweis auf eine LM-Zufuhr im Südteil des Schnittes ergibt sich auch aus den  $Lith/C_{org}$ -Verhältnissen (dadurch wird der Einfluß wechselnder  $C_{org}$ -Anteile eliminiert); hohe Werte finden sich allein im Süden (43-47°N).

## 6.2 SE-Gehalte im Oberflächen-SPM

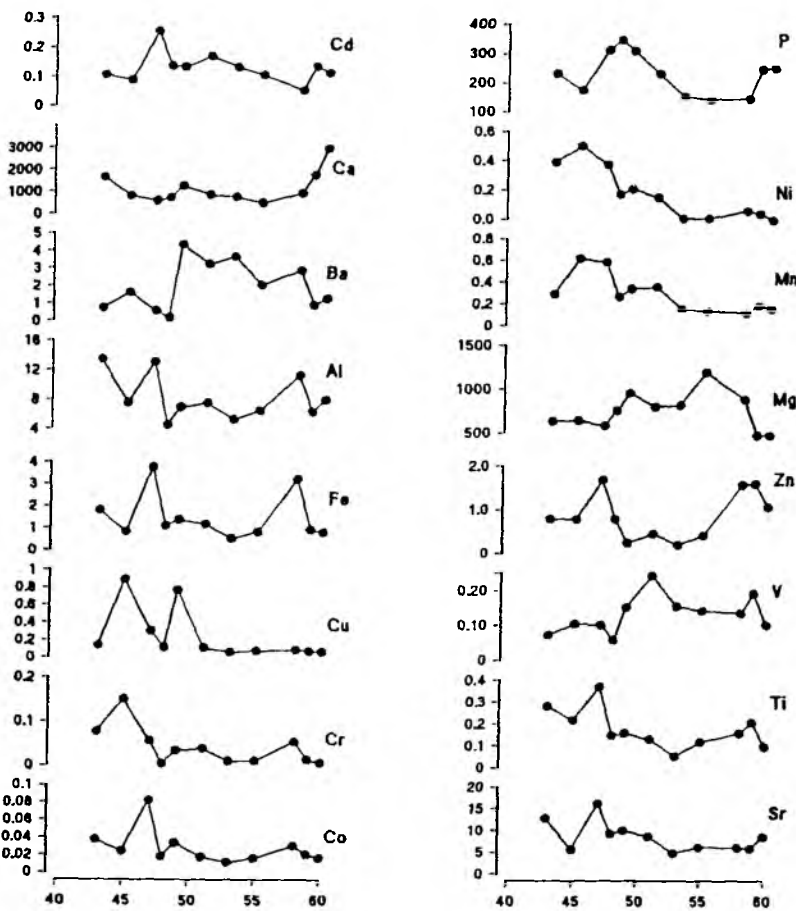
Die SE-Gehalte im Oberflächen-SPM schwanken entlang des S-N-Schnittes für alle untersuchten SE erheblich (Abb.23). Ähnlich große Variabilitäten für oberflächennahe SE-Gehalte wurden auch von anderen Autoren berichtet (Fowler & Knauer, 1986; Helmers, 1991). Insgesamt wurden bisher nur wenige verlässliche Daten zu SE-Gehalten in Oberflächen-SPM publiziert; von den älteren Untersuchungen sind einige aufgrund analytischer Schwierigkeiten nur schlecht mit neueren Werten zu vergleichen. Eine gute Übereinstimmung der hier bestimmten SE-Gehalte findet sich mit SPM-Daten aus dem südlichsten Teil des Schnittes (Helmers, 1991), obwohl jene Proben z.T. in einer anderen Saison bzw. in einem anderen Jahr gewonnen wurden (3/89 und 5/90).

Die SPM-Gehalte (Abb.23) der typisch terrigenen SE Al, Co, Fe und Ti, sowie erstaunlicherweise auch Sr, sind untereinander signifikant linear korreliert (s.3.1). Derartige Sr-Korrelationen wurden auch im Jahr 1992 an SPM-Proben aus demselben Gebiet beobachtet (unveröff.). Da das partikuläre Sr in den SPM-Proben zu  $< 1\%$  aus terrigenem Material stammt (s.u.), fungieren möglicherweise lithogene Minerale als Ort bevorzugten Sr-Scavengings. Trotz der positiven Korrelationen zwischen Ni, Cr und Mn (s.3.1) ist festzustellen, daß die SE-Gehalte im Oberflächen-SPM insgesamt weniger gut korreliert sind als in den sinkenden Partikeln (s.o.). Generell waren die regionalen SE-Verteilungen während des Untersuchungszeitraumes recht inhomogen (s.Abb.23).

### SE-Gehalte und organischer Kohlenstoff

Die Inhomogenität des Oberflächen-SPM zeigt sich auch in den SE/POC-Relationen, hier sind mit Ausnahme einer signifikanten Korrelation zwischen V- und POC-Gehalten ( $r = 0.77$ ) keine Zusammenhänge erkennbar. Demnach scheint sich, zumindest für die vorliegende Untersuchung, im Oberflächen-





**Abb.23: SE-Gehalte im Oberflächen-SPM entlang des Atlantik-Schnittes [ $\mu\text{mol/g}$ ] als Funktion der geographischen Breite (43-60 °N).**

wasser, d.h. in der Zone der bevorzugten Bildung partikulärer SE, die Aufnahme dieser Elemente in das überwiegend organische Material nicht proportional zu den POC-Anteilen im SPM abzubilden. Möglicherweise verlaufen die Bildung und die sofort im Anschluß daran beginnende (überwiegend mikrobielle; Lochte et al., 1993) Zersetzung der partikulären organischen Substanz einerseits und die Aufnahme von SE andererseits unterschiedlich schnell. Da allerdings einige SE essentiell sind (z.B. Fe, Mn, V, Zn), und deshalb beim Aufbau von partikulärer organischer Materie proportional zu Kohlenstoff in die Partikel gelangen sollten, müssen kompliziertere Prozesse zugrundeliegen. Die partikulär gebundenen, essentiellen SE könnten eine andere Abbaugeschwindigkeit als die sie tragende organische Materie besitzen. Auch könnten die über den biologischen Bedarf hinausgehenden Anteile der essentiellen SE durch Sorptionsprozesse in/an die Partikel gelangen und so metabolisch bedingte, lineare Zusammenhänge zwischen SE und POC maskieren.

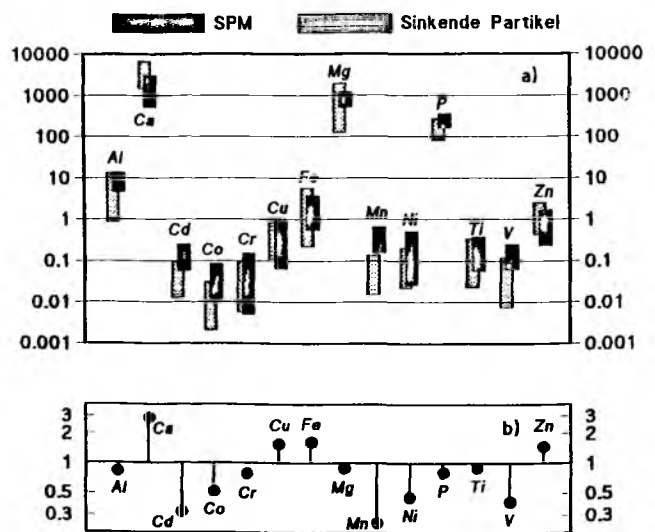
Im Gegensatz zum Oberflächen-SPM aus dieser Studie wurden in der Sargassosee in 4300m Tiefe signifikante SE/POC-Relationen in Fallenmaterial gefunden (Jickells et al., 1987; vgl. 5.4). Diese Covariationen könnten sich beim Absinken der Partikel bilden, d.h. nur die stärker refraktorischen Bestandteile des sedimentierenden Materials repräsentieren. Die labileren Fraktionen des OM, die die zu erwartenden SE/POC-Relationen maskieren können, würden demnach bereits in geringeren Wassertiefen abgebaut. In welchem Umfang ein derartiger Mechanismus auch auf SE zutrifft, ist anhand von Bulkdaten vermutlich nicht zu klären, da viele SE auch Scavengingprozessen in der unteren Wassersäule unterliegen (z.B. Cu, Al, Mn; vgl. Burton & Statham, 1990; Landing & Bruland, 1987; Oriens & Bruland, 1986). Eine mit der Wassertiefe zunehmende Ausbildung signifikanter SE/POC-Relationen stimmt mit

den Ergebnissen aus der Driftfallenstudie überein (s.o.). Die dort beobachteten Covariationen der SE mit den POC-Gehalten sind, im statistischen Durchschnitt, besser erkennbar als im Oberflächen-SPM.

### SE-Gehalte in SPM und Sinkstoff im Vergleich

Die durchschnittlichen SE-Gehalte in den unmittelbar aus dem Driftgebiet stammenden Oberflächenproben (Proben 2-6) unterscheiden sich nicht signifikant von den mittleren Gehalten für den gesamten Schnitt. Im Folgenden werden deshalb die Mittelwerte aus Tab.5 verwendet. Der Vergleich der SPM-Gehalte mit den berechneten SE-Gehalten in den sinkenden Partikeln in 150m Tiefe läßt drei Gruppen von SE erkennen (Abb.24). Es wurden die ursprünglichen SE-Gehalte im Sinkstoff zugrundegelegt, d.h. die insgesamt akkumulierten SE-Mengen auf die geschätzten Gesamtmassenflüsse bezogen. Die mittleren Gehalte von Al, Cr, Mg, P und Ti verändern sich beim Absinken bis in 150m Tiefe nur geringfügig. Dagegen nehmen die Cu-, Fe- und Zn-Gehalte mit der Tiefe zu, was durch Scavenging verursacht werden kann. Die Zunahme der Ca-Gehalte kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Tiefenzone des bevorzugten Foraminiferen- und Coccolithophoridenwachstums mit dem Pumpsystem (7m) nicht mehr zugänglich ist (L.Thomsen, pers. Mitt. 1992). Bei den SE der dritten Gruppe (Cd, Co, Mn, Ni, V) nehmen die mittleren Gehalte mit der Tiefe ab.

**Abb.24:** Vergleich zwischen SE-Gehalten in Oberflächen-SPM und in sinkendem Material. a) Gehaltsbereiche im SPM und im Sinkstoff [ $\mu\text{mol/g}$ ] (die berechneten Sinkstoffgehalte beziehen sich auf die ursprünglichen Partikel, s.Text). b) mittlere Gehalts-Verhältnisse von Fallenmaterial zu Oberflächen-SPM. Werte  $< 1$  entsprechen kleineren Gehalten im Fallenmaterial relativ zu den SPM-Proben, *et vice versa*.



Cd und Mn zeigen deutlich geringere Gehalte in den sinkenden Partikeln. Signifikante Cd-Mengen müssen deshalb oberhalb von 150m Tiefe bereits wieder freigesetzt werden, und zwar schneller als dies bei P geschieht (Abb.24). Dieses bestätigt das zuvor vorgeschlagene, schnelle Cd-Recycling nahe der Oberfläche (s.o.). Mn ist ein essentielles SE, das an/in Planktonproben nur relativ schwach gebunden ist; Konzentrationsmaxima von gelöstem Mn in 100-300m Tiefe wurden mit Partikelrecycling in Verbindung gebracht (Statham & Burton, 1986). Die Abnahme der Mn-Gehalte in den sinkenden Partikeln kann durch den Abbau labiler Partikelfractionen und der darin enthaltenen Mn-Mengen verursacht werden. Bei Co, Ni und V sind die Gehaltsunterschiede zwischen SPM und Sinkstoff geringer als bei Cd und Mn; eine Freisetzung von Co und Ni nahe der Oberfläche stünde nicht im Widerspruch zu ihren gelösten Profilen (Bruland, 1983; Lee, 1983). Ob im Fall von V ein ähnlicher Mechanismus existiert, ist bislang nicht geklärt. Eine V-Freisetzung aus Partikeln wäre in Lösung nur schwer detektierbar, da die partikulären V-Flüsse aus der Deckschicht klein sind, das Reservoir an gelöstem V aber groß ist (Middelburg et al.,

1988).

### 6.3 (Element/Titan)-Verhältnisse in Oberflächen-SPM

Wie für die Driftfallendaten wird auch für das Oberflächen-SPM die Ti-Normalisierung herangezogen, um die terrigenen SE-Anteile bzw. die Anreicherungsfaktoren abzuschätzen (Tab.17). Mit Ausnahme von Fe und Al sind alle untersuchten SE im Oberflächen-SPM relativ zu durchschnittlicher Erdkruste um mindestens eine Größenordnung angereichert ( $EF_{Ti}$  13-6000). Das mittlere (Fe/Ti)-Verhältnis gleicht dem der Kruste, was auf einen sehr geringen biogenen Fe-Anteil am SPM in der Oberfläche schließen läßt. Al ist zwar nur um 100% im SPM angereichert, im Zusammenhang mit den Ergebnissen des Fallenexperimentes ergibt sich jedoch ein konsistentes Bild. Das Scavenging von nicht-terrigenem Al könnte demnach bereits in der Oberfläche stattfinden. Die (Al/Ti)-Werte für SPM sind etwas größer als für sinkende Partikel in 150m Tiefe (Faktor 1.26, Tab.17, unterste Zeile, Unsicherheit ca.11%), möglicherweise wird ein Teil des Al bereits schnell, d.h. oberhalb von 150m wieder aus den sinkenden Partikeln freigesetzt. Dies würde das bisherige Bild des ozeanischen Al-Kreislaufes weiter komplizieren (vgl. Oriens & Bruland, 1986). Diese Überlegungen gelten, solange Schwankungen der (El/Ti)-Verhältnisse überwiegend durch Veränderungen bei den betrachteten SE bestimmt werden, d.h. die partikulären Ti-Gehalte sich in Oberflächennähe nur vergleichsweise wenig ändern. Daß diese Annahme zumindest näherungsweise gerechtfertigt erscheint, wird aus der vertikalen Verteilung von gelöstem Ti im Atlantik abgeleitet; in den obersten 500m der Wassersäule wurden nahe Bermuda konstante Ti-Konzentrationen gemessen (Oriens et al., 1990). Diese Beobachtung wäre - für dieses Tiefenintervall - nur schwer mit einem mit der Wassertiefe zunehmenden Ti-Scavenging zu vereinbaren.

**Tab.17: Molare (Element/Titan)-Verhältnisse in Oberflächen-SPM** Arithmetische Mittelwerte (MW) und Variabilitäten ( $1 \cdot \sigma$  über alle Proben). Mittlere Erdkrustenzusammensetzung (Kruste) nach Taylor (1964). Die aus den Meßdaten bzw. aus der Literaturreferenz berechneten Verhältnisse wurden mit angegebenen Faktoren multipliziert.

Die (El/Ti)-Verhältnisse in SPM werden mit den Driftfallendaten verglichen ('Falle', auf Grundlage der mittleren, totalen SE-Flüsse in 150 m Tiefe, Daten aus Tab.12). Die letzte Zeile gibt die Verhältnisse der (El/Ti)-Werte von Oberflächen-SPM zum Partikelfluß in die Sinkstofffalle an (jew. Mittelwerte).

Probe	Al *1	Ba * $10^2$	Ca *1	Cd * $10^5$	Co * $10^3$	Cr * $10^2$	Cu * $10^3$	Fe *1	Mg *1	Mn *10	Ni * $10^2$	P *10	Sr * $10^2$	V * $10^2$	Zn * $10^3$
1	47.5	253	5766	36912	135	27.6	495	6.4	2265	10.6	140.3	8328	4533	26.4	2828
2	34.1	725	3529	39185	114	68.9	4069	3.8	2976	28.8	233.9	8255	2560	48.7	3679
3	35.1	149	1507	67439	222	15.2	816	10.1	1607	16.2	104.5	8644	4374	28.0	4590
4	30.2	109	4771	90101	127	3.3	817	7.4	5199	19.0	125.8	23964	6196	40.8	5446
5	42.8	2682	7642	80846	212	21.5	4781	8.5	6070	22.3	138.6	19920	6223	96.6	1676
6	56.2	2413	6324	125501	134	29.0	836	8.8	6170	28.3	125.2	18201	6507	185.5	3613
7	95.5	6622	13739	237246	220	19.9	1161	9.7	15299	32.0	48.5	30021	8755	287.2	4158
8	53.6	1689	4134	87710	135	9.2	666	6.9	10067	13.1	24.5	12875	5109	120.7	3761
9	69.9	1798	5997	34231	189	33.9	573	20.0	5641	9.3	53.0	9955	3741	86.5	10019
10	30.5	443	8560	65757	99	6.6	369	4.5	2390	10.2	31.7	12493	2797	93.4	7827
11	79.3	1314	29772	116517	165	7.2	695	8.2	5014	18.9	25.5	26623	8476	105.8	11093
MW	52.2	1654	8340	89222	159	22.0	1389	8.6	5700	19.0	95.6	16298	5388	101.8	5335
sigma	21.5	1880	7781	57736	44	18.6	1524	4.3	3990	8.1	65.5	7997	2067	77.3	3019
Kruste	25.6	2.6	8.7	1.5	3.6	1.6	7.3	8.5	8.1	1.5	1.1	2.8	3.6	2.2	9.0
Falle	41.5	n.b.	44874	42190	92	22.7	3048	14.3	9658	5.8	61.1	20482	n.b.	34.2	11062
SPM/Falle	1.26	-	0.19	2.11	1.72	0.97	0.46	0.60	0.59	3.27	1.56	0.80	-	2.98	0.48

n.b. nicht bestimmt

Insgesamt sind die (El/Ti)-Verhältnisse im Oberflächen-SPM räumlich sehr variabel (Tab.17). Die

berechneten Variationskoeffizienten sind nur für Al, Co, Mn, P und Sr vergleichsweise klein (28-48%), die Werte für die anderen SE liegen über 50% (extreme Werte für Ba, Ca und Cu: 93-114%). Diese Schwankungen liegen außerhalb der analytischen Unsicherheiten (Fehler der einzelnen El/Ti-Quotienten  $\leq 17\%$  für alle SE) und reflektieren die SE-chemische Inhomogenität des Oberflächen-SPM.

Der Vergleich der mittleren (El/Ti)-Verhältnisse von Oberflächen-SPM mit denen von sinkenden Partikeln aus der Driftfalle zeigt charakteristische Unterschiede zwischen den untersuchten SE (Tab.17, unterste Zeile). Im Folgenden werden die Mittelwerte der (El/Ti)-Quotienten miteinander verglichen.

Nur bei Cr sind die Anreicherungen im Oberflächen-SPM und im Fallenmaterial gleich groß. Dieses SE wird nur wenig durch den partikelgebundenen Export aus der Deckschicht beeinflusst (Jaendel & Minster, 1987).

Die Elemente Ca, Cu, Fe, Mg, P und Zn sind in den sinkenden Partikeln stärker angereichert als in SPM. Bezogen auf Ti als Indikator für terrigenes Material erfolgt die Aufnahme dieser SE in suspendiertes Material demnach entweder langsamer oder erst in Tiefen, die mit dem KPS nicht mehr zugänglich sind (7m), aber noch oberhalb von 150m liegen (Fallentiefe). Da die SPM-Konzentrationen an der Oberfläche im allgemeinen am höchsten sind (z.B. Brewer et al., 1976), und deshalb auch dort die größten spezifischen Partikeloberflächen für Sorptionsprozesse vorhanden sind, erscheint dort eine langsamere SE-Sorption unwahrscheinlich. Höhere SPM-Konzentrationen wurden auch im Bereich von Dichtesprungschichten beobachtet, z.B. an der unteren Grenze der sommerlichen Deckschicht (Brewer et al., 1976; vgl. Hurd & Spencer, 1991). Folglich könnten Sorptionsprozesse auch im unteren Teil der euphotischen Zone stattfinden. Diese Vorstellung zur Bildung von partikulärem Cu, Fe, Mg, P und Zn wäre mit der zweiten der genannten Hypothesen vereinbar, und stimmt mit den zuvor für Cu, Fe und Zn abgeleiteten Ergebnissen überein.

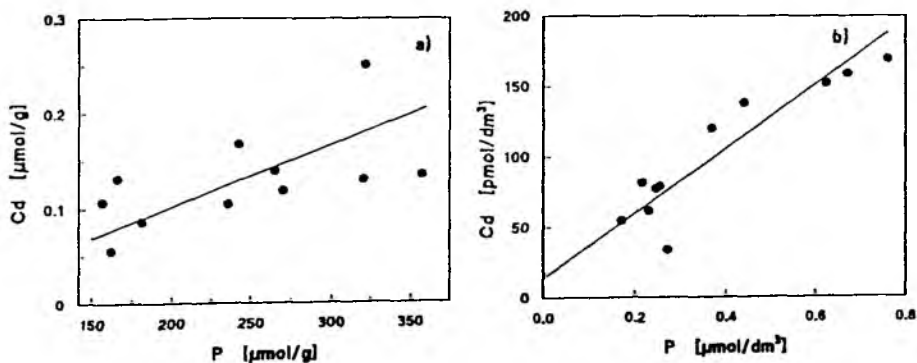
Für Al, Co und Ni ergeben sich 1.3-1.7fach, für Cd, Mn und V 2.1-3.0fach höhere Anreicherungen im Oberflächen-SPM als in den sinkenden Partikeln. Diese sechs SE werden an der Oberfläche stark in/an Partikeln gebunden. Das Reservoir für die so aufgenommenen SE-Mengen kann nur in ihren gelösten Fraktionen (oder in Kolloiden) liegen, nicht aber in lithosphärischem Material, da die Normalisierung die terrigenen Komponenten der SE-Budgets bereits berücksichtigt. Unter Beachtung der o.g. Annahme eines in Oberflächennähe tiefenunabhängigen Ti-Scavengings bestätigen die vorgestellten Resultate auch das aus dem Driftfallenexperiment abgeleitete, direkte Scavenging von gelöstem Al in der Deckschicht. (Die Al-Anreicherung in der Deckschicht ist etwa 25% größer als in den sinkenden Partikeln, vgl. Tab.17).

Je größer die  $EF_{Ti}$ -Werte im SPM relativ zu denen im Fallenmaterial sind, umso stärker werden die betreffenden SE im Oberflächen-SPM angereichert. Um allerdings die mit der Sinkstofffalle beobachteten Werte aus den Oberflächen-Partikeln zu 'erzeugen', muß jeweils ein Teil der sorbierten SE-Mengen oberhalb von 150m Tiefe wieder freigesetzt werden. Dieser relativ schnell (und leicht) remobilisierbare Anteil eines gegebenen SE ist umso größer, je größer der Quotient der  $EF_{Ti}$ -Werte ist (Tab.17). In einem relativ kleinen Teil der Wassersäule finden diesen Vergleichen zufolge kleinskalige Prozesse statt, die mit den vorgestellten Bulkanalysen nur näherungsweise beschrieben werden können. Insbesondere sollte die vertikale Auflösung in der Probennahme verbessert werden, um die für SE-Verteilungen relevanten Prozesse besser verstehen zu können. Es sei ausdrücklich betont, daß die vorherigen Überlegungen rein qualitativ sind. Eine quantitative Beschreibung, d.h. die Modellierung der SE-Freisetzung aus den sinkenden Partikeln bzw. des SE-Scavengings in den obersten 150m der Wassersäule (vgl. z.B. Clegg & Whitfield, 1989) wird erst dann sinnvoll durchführbar sein, wenn Partikelgehalte aus dem gesamten zu modellierenden Tiefenintervall vorhanden sind. Im besonderen sind hierzu die partikulären Ti-Profile erforderlich, da nur so die o.g. Annahme bestätigt werden kann.

#### 6.4 Cd/P-Relationen in Oberflächen-SPM

Es ist bemerkenswert, daß die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Partikelgehalte von P und Cd bzw. ihre Anreicherungen relativ zu Ti beim Vergleich von Oberflächen-SPM mit sinkenden Partikeln voneinander abweichen. Während der  $EF_{Ti}$ -Wert für Cd im Oberflächen-SPM durchschnittlich etwa doppelt so groß ist wie in 150m Tiefe, beträgt dieses Verhältnis für P nur 0.8. Diese Beobachtung unterstützt das weiter oben postulierte Modell zum oberflächennahen Cd-Kreislauf im Ozean. Die starke Anreicherung von Cd in Partikeln geschieht bereits nahe der Oberfläche und manifestiert sich in hohen  $EF_{Ti}$ -Werten (22900-158700, verglichen mit 3860-101000 aus der Driftfalle; Abb.17, vgl.Tab.16). Wie auch bei einigen anderen SE, muß ein Teil des Cd oberhalb von 150m Tiefe wieder aus den Partikeln freigesetzt werden, entsprechend der Vorhersage des vorgestellten Modells.

Der Cd-P-Plot für die SPM-Gehalte in der Oberfläche spiegelt die gegenüber P bevorzugte Aufnahme von Cd in/an Partikel wider (Abb.25a). Verglichen mit einer Steigung von 250 pmol/ $\mu$ mol in sinkendem Material (Abb.21) demonstriert die Cd/P-Steigung für Partikel (649 pmol/ $\mu$ mol) die selektive Cd-Anreicherung in SPM an der Meeresoberfläche. Theoretisch kann sich das partikuläre Cd/P-Verhältnis während des Sinkens natürlich auch durch eine Zunahme des P-Gehaltes verkleinern. Im vorliegenden Fall sind die P-Gehalte in SPM und im Sinkstoff jedoch gleichgroß, so daß diese mögliche Ursache hier ausgeschlossen werden kann.

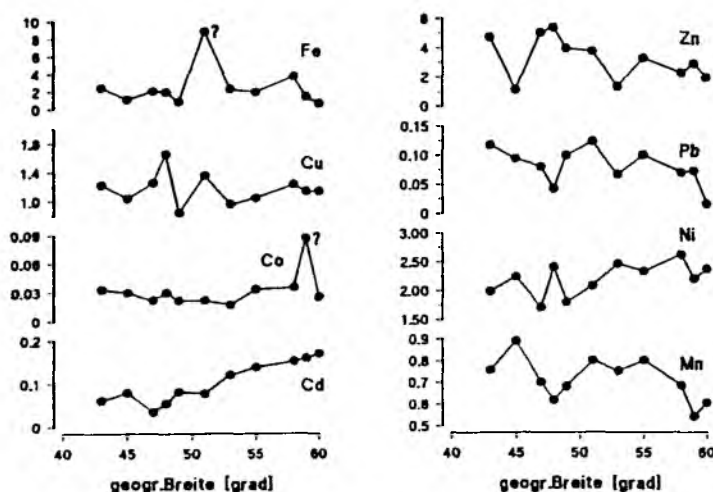


**Abb.25: Cd/P-Relationen für den Oberflächenschnitt** a) SPM-Gehalte ( $r=0.61$ ,  $p<0.05$ ): Gerade  $Cd = 649 \text{ pmol}/\mu\text{mol} - (0.028 \pm 0.047) \mu\text{mol/g}$ . b) gelöste Konzentrationen ( $r=0.93$ ), Gerade  $Cd = 228 \text{ pmol}/\mu\text{mol} + (14 \pm 13) \text{ pmol/dm}^3$ ; P als gelöstes o-Phosphat.

Die Anreicherung von Cd relativ zu P im SPM zeigt sich auch gegenüber dem umgebenden Meerwasser. Das entsprechende Diagramm für die gelösten Cd- und P-Konzentrationen weist eine Steigung von 228 pmol/ $\mu$ mol auf (Abb.25b), deutlich kleiner als in den SPM-Proben aus der Oberfläche. Neben der Steigung der Regressionsgeraden sind auch alle Cd/P-Quotienten (vgl. Saager et al., 1992) im Oberflächen-SPM größer als die korrespondierenden Werte in Lösung (344-790 pmol/ $\mu$ mol vs. 125-326 pmol/ $\mu$ mol).

## 6.5 Gelöste SE im Oberflächenwasser

Begleitend zu den SPM-Proben wurden Proben für gelöste SE genommen (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). Ihre gelösten Konzentrationen werden in Kap.3.1 vorgestellt (Tab.7) und mit den wenigen bisher veröffentlichten Daten verglichen. Bei Cd und Ni werden positive Gradienten in S-N-Richtung festgestellt (Abb.26). Die Mn-, Pb- und Zn-Konzentrationen nehmen nach Norden hin tendentiell leicht ab, wobei die Werte räumlich vergleichsweise variabel sind. Die Konzentrationen von gelöstem Co, Cu und Fe weisen - mit Ausnahme von zwei evtl. kontaminierten Proben (s.3.1) - insgesamt keine meridionalen Gradienten auf, dabei schwanken die Cu-Konzentrationen im Mittelteil des Schnittes erheblich (Abb.26).



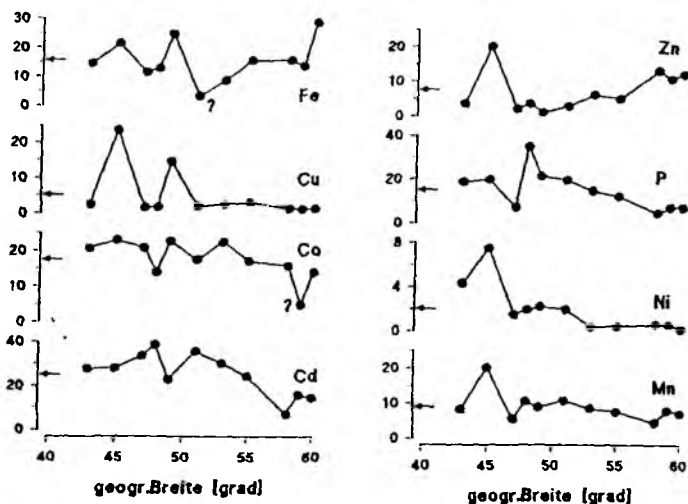
**Abb.26:** Gelöste SE-Konzentrationen im Oberflächenwasser [nmol/dm<sup>3</sup>] entlang des Atlantik-Schnittes. Je ein Wert von Fe und Co (mit '?') kontaminationsverdächtig (s.3.1).

Bei Cd und Ni ist, ein allerdings nur schwach ausgeprägter, negativer Zusammenhang zwischen ihren gelösten Konzentrationen und den SPM-Gehalten zu beobachten (beide  $r \approx 0.68$ ). Die Deckschichtinventare dieser beiden SE scheinen demnach vom Austausch zwischen Lösung und Partikeln bestimmt zu werden. Für die anderen SE, die keine derartige Beziehung aufweisen, ist entweder kein einfacher Sorptionsmechanismus vorhanden, und/oder externe Quellen bzw. Senken überdecken die entsprechenden Beziehungen (z.B. pulsartiger, atmosphärischer Eintrag von partikulärem Fe, welches sich teilweise löst; vgl. Duce et al., 1991).

### Phasenverteilung der SE im Oberflächenwasser

Da für den Atlantikschnitt für acht SE sowohl ihre gelösten Konzentrationen als auch ihre Partikelgehalte bestimmt wurden, können die Beiträge der partikulären SE-Anteile zu den insgesamt im Oberflächenwasser vorhandenen SE-Mengen abgeschätzt werden. Die Gehalte wurden hierzu m.H. der SPM-Konzentration in partikuläre SE-Konzentrationen umgerechnet. - Die SPM-Konzentrationen im beprobten Oberflächenwasser (entspr. den Zentrifugationsintervallen) sind relativ variabel, sie zeigen jedoch keinen geographischen Trend (69-418  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; Tab.7). - Die relative Unsicherheit der Phasenverteilungs-Daten beträgt maximal 24%, hauptsächlich infolge der vergleichsweise großen Fehler bei der Bestimmung der SPM-Konzentrationen (s.2.4).

Die mittleren partikulären Anteile pro Volumeneinheit Meerwasser sind je nach SE verschieden, sie betragen zwischen 25% bei Cd und 2% bei Ni (Abb.27). Aus den El/Ti-Verhältnissen der Partikelproben und den pro Volumeneinheit insgesamt vorhandenen SE-Mengen (partikulär plus gelöst) läßt sich berechnen, wie groß der Beitrag lithogener Partikel zum partikulären Inventar ist. Dabei ergibt sich, daß terrigenes Material für alle acht SE nur sehr geringe Beiträge zu ihren partikulären Inventaren beisteuert (max. 0.7 Prozentpunkte bei Mn). Die partikelgebundenen SE-Fractionen werden also fast vollständig durch die Aufnahme dieser SE in biogenes Material gebildet. Für Cd sind die partikulären Anteile im Norden klein. Dies war zu erwarten, da hier wahrscheinlich eine Vorblütensituation beprobt wurde (s.o.), und die Phase der intensiven Cd-Aufnahme in die Partikel noch nicht begonnen hatte.



**Abb.27:** Partikuläre SE-Anteile (in Prozent ihrer Oberflächeninventare). Je ein Wert von Fe und Co unsicher (mit '?'), da Konzentrationen in Lösung kontaminationsverdächtig (s.3.1). Berechnung für P basierend auf gelöstem o-Phosphat (Tab.7). Pfeile an den Ordinaten entsprechen Mittelwerten.

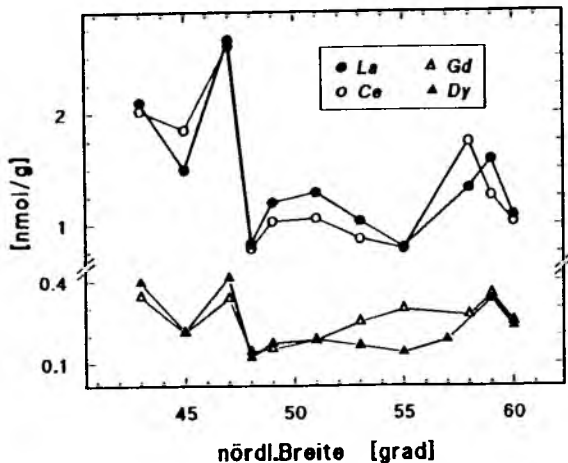
Die partikulären Anteile von Cd und P (Abb.27) sind nur mäßig gut korreliert ( $r=0.72$ ), was erneut darauf hindeutet, daß für diese beiden Elemente in der Deckschicht verschiedene Mechanismen ihre Partikelgehalte steuern. Auffällig ist die räumliche Covariation bei Ni und Mn ( $r=0.85$ ), der Peak bei  $45^\circ\text{N}$  findet sich auch bei Cu und Zn. Bei dieser Probe lag gleichzeitig eine hohe SPM-Konzentration vor ( $\approx 360 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), so daß eine sorptive Ursache für diese erhöhten partikulären Anteile vermutet werden kann.

Die partikulären Fraktionen von Cd und Ni nehmen nach Norden hin leicht ab, etwa umgekehrt proportional zu ihren gelösten Konzentrationen. Dies entspricht den Ergebnissen des vorherigen Abschnittes. Die partikulären Anteile der anderen SE sind räumlich variabel (z.B. Fe, evtl. auch Co; Abb.27). Aufgrund der vergleichsweise großen Unsicherheiten dieser Daten kann ein S-N-Trend (z.B. bei Zn, Abb.27) nicht zweifelsfrei belegt werden. Die hier präsentierten Daten liefern jedoch eine Näherung für die Bedeutung der partikulär gebundenen SE-Anteile im Oberflächenwasser. Durch zwischenjährigen Vergleich derartiger Daten in Verbindung mit partikulären Vertikalprofilen der SE wird es möglich sein, die die SE-Verteilungen steuernden Prozesse insbes. nahe der Oberfläche besser zu verstehen.

## 6.6 REE-Gehalte im Oberflächen-SPM

Partikelgehalte von REE im Schwebstoff des offenen Ozeans werden hier erstmalig berichtet. Die Gehalte dieser Elemente im Oberflächen-SPM sind sehr niedrig, sie nehmen innerhalb der homologen Reihe von 1.4 nmol/g bei La bis auf 30 pmol/g für Lu ab (Mittelwerte der Atlantikproben, Tab.6).

Verglichen mit diesen Daten sind die vielfach zitierten, sog. 'open ocean' Gehalte von 5 REE von Martin et al. (1976) 10-200fach größer. Letztere repräsentieren sicherlich noch erhöhte Anteile von kontinentalen Partikeln und können deshalb wohl nicht als typische ozeanische Werte betrachtet werden.



**Abb.28:** Gehalte von vier REE im Oberflächen-SPM [nmol/g] als Funktion der geographischen Breite im NO-Atlantik (20°W). Beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

Die Meridionalverteilungen der partikulären REE zeigen in den Proben 1-3 (43-47°N) relativ hohe Gehalte, im Mittelteil dagegen niedrigere Werte. Die beiden nördlichsten Proben (59-60°N) weisen wieder höhere Gehalte auf mit einem deutlichen Peak bei Probe 10 (Abb.28, s.Tab.6). Die partikulären REE-Inventare in der Deckschicht werden stark durch äolischen Eintrag beeinflusst (Elderfield, 1988). Daher könnte die räumliche Verteilung der REE-Gehalte im Oberflächen-SPM durch verschieden starke Aerosoleinträge verursacht werden, im Süden durch Aerosole europäisch-afrikanischen Ursprungs, im Norden amerikanischen Ursprungs (vgl. Véron, 1988). Die dementsprechend geringeren atmosphärischen Mineralflüsse im Mittelteil des Schnittes stimmen mit Literaturdaten überein (Duce et al., 1991 und Zitate darin). Eine Quantifizierung dieser atmosphärischen Flüsse ist z.Zt. jedoch nicht möglich, da Depositionsdaten für die REE bisher nicht publiziert wurden.

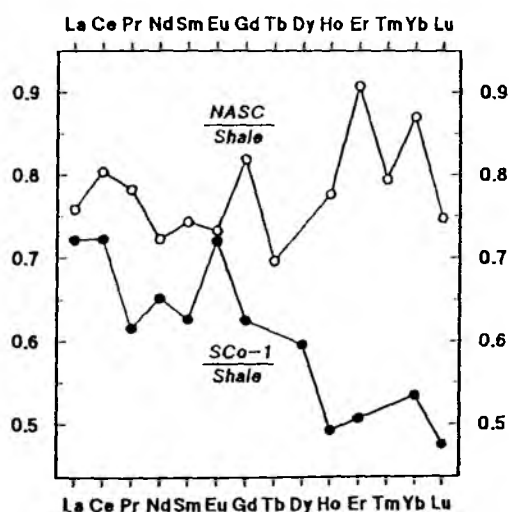
Wegen der allgemein guten Interelement-Korrelationen der REE (s.3.1) sind in Abb.28 exemplarisch die Gehalte von La und Dy dargestellt, weiterhin die beiden leicht vom regionalen Verteilungsmuster abweichenden SPM-Gehalte von Ce und Gd. Es bestehen für die REE-Gehalte (ohne Gd, Yb) signifikante, positive Korrelationen mit Ti ( $r = 0.71-0.93$ ); signifikante Relationen ( $p < 0.05$ ) existieren auch für Al und Co. Dies bestätigt die Dominanz von lithogenen Quellen für partikuläre REE im Oberflächen-SPM (vgl. Elderfield, 1988). Es wurden verschiedene Partikelklassen als bevorzugte marine Trägermaterialien für REE diskutiert, u.a. marine Carbonate (s.Fleet, 1984). Für diesen Datensatz kann zwischen den Ca- und den REE-Gehalten in den oberflächennahen SPM-Proben jedoch kein Zusammenhang nachgewiesen werden. Falls dieser doch existieren sollte, dürfte er sich erst in etwas größeren Tiefen ausbilden. Dies wäre konsistent mit den Ergebnissen aus Kap.6.2.

Mit Ausnahme von Ce lassen sich in den Daten keine systematischen Gehalts-Anomalien für ein spezielles REE nachweisen (zu den Yb- und Lu-Gehalten der Proben 7 und 8 s.u.). Die Ursache der vergleichsweise schlechten Korrelationen der Gd-Gehalte mit denen der übrigen REE ist unbekannt. Es wird z.Zt. allerdings diskutiert, ob evtl. eine Anomalie für gelöstes Gd existiert (Brookins, 1989; DeBaar, 1985b; s. auch den folgenden Abschnitt).



## 6.7 Zur Normalisierung von REE-Daten

Um Fraktionierungseffekte innerhalb der homologen Reihe der REE nachweisen zu können, ist es zweckmäßig und üblich, die Konzentrationen bzw. Gehalte auf eine Referenz zu beziehen. - Zudem 'verschwindet' hierbei das REE-typische Zickzack-Muster ihrer Gehalte und erleichtert so das Auffinden möglicher Anomalien. - Als Normalisierungsdaten werden im allgemeinen die REE-Gehalte von bestimmten Mineralen verwendet (z.B. Jarvis & Jarvis, 1985; Fleet, 1984; Sholkovitz, 1988). Die marinen REE gelangen überwiegend von den Kontinenten ins Meer (s.o.), deshalb werden bevorzugt solche Referenzdaten herangezogen, die die durchschnittliche (REE-) Zusammenstzung der Erdkruste in möglichst guter Näherung repräsentieren. Hierzu zählen chondritische Meteorite und diverse Tonschieferminerale ('shale') bzw. über verschiedene Fundstätten gemittelte Gehalte ('shale composites'), auch rezente Tiefseesedimente wurden vorgeschlagen (ibid.; DeBaar et al., 1985a; Elderfield, 1988).



**Abb. 29: Datensätze zur REE-Normalisierung im Vergleich.** Gehalte der Referenzen 'NASC' und 'SCo-1' bezogen auf 'Shale', die drei am häufigsten verwendeten Normalisierungsdaten. Lücken in den Kurven resultieren aus nicht-zertifizierten REE-Gehalten. Die Daten stammen aus den im Text zitierten Quellen.

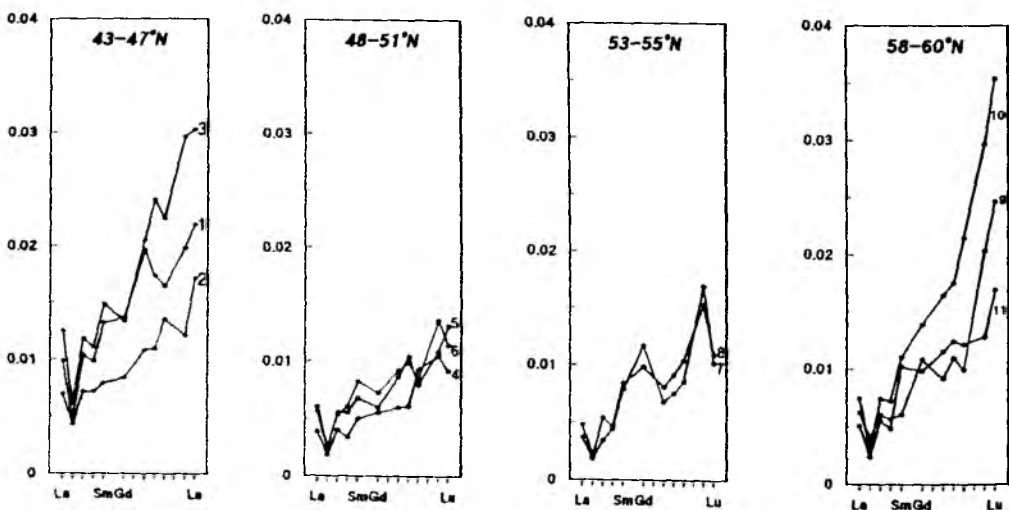
Bei der Normalisierung von REE-Daten bestehen jedoch Schwierigkeiten mit der Auswahl geeigneter Datensätze. Aus den unterschiedlichen, relativen REE-Kompositionen der verwendeten Referenzminerale können REE-Fraktionierungen resultieren, die unter Verwendung eines anderen Normalisierungsdatsatzes nicht unbedingt auftreten müssen (siehe z.B. die Diskussion einer in DeBaar et al., 1985b, postulierten Gd-Tb-Fraktionierung durch Brookins, 1989). In Abb. 29 wird dieses Problem verdeutlicht. Hier werden die REE-Gehalte zweier Shale-Gemische ('NASC' und 'Shale') mit einem Tonschiefermineral (US Geological Survey Standard 'SCo-1') verglichen; diese drei Materialien wurden in der jüngeren Literatur am häufigsten als Referenz verwendet (DeBaar et al., 1983; Elderfield et al., 1990; Gromet et al., 1984; Haskin & Haskin, 1968; Jarvis & Jarvis, 1985; Sholkovitz, 1988). Die REE-Gehalte in SCo-1 und NASC sind deutlich kleiner als in Shale, die auf eine dieser beiden Referenzen normierten Gehalte einer bestimmten Probe ergeben deshalb höhere Werte als mit den Shale-Daten. Problematischer ist jedoch, daß die relativen Gehaltsunterschiede innerhalb der REE-Reihe für alle Referenzen verschieden sind. Das führt dazu, daß elementspezifische Rückschlüsse auf das geochemische Verhalten eines bestimmten REE von der Wahl der Referenz abhängig sind. Bezogen auf 'Shale' zeigen die Referenzen 'SCo-1' und 'NASC' unterschiedliche Eu-Anomalien (größere bzw. kleinere Eu-Gehalte als die zwischen den Nachbar-elementen Sm und Gd interpolierten, theoretischen Eu-Gehalte; Abb. 29). Deshalb führt die SCo-1-Normalisierung zu stärker negativen, die NASC-Normalisierung hingegen zu tendentiell höheren

Eu-Anomalien als die Shale-Referenz. Eine Lösung dieses Problems könnte darin bestehen, für marine REE-Studien zukünftig nur noch *einen* Normalisierungsdatensatz zu verwenden und so zumindest die unmittelbare Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Referenzen sind jeweils als möglichst gute Näherung der Erdkrustenzusammensetzung erstellt worden, was für die marine REE-Geochemie einer Normalisierung in Bezug auf die ursprüngliche Quelle der REE entspricht. An dieser Annahme bestehen inzwischen jedoch erhebliche Zweifel (Piepgras & Jacobsen, 1992; Sholkovitz, 1988, 1992). Außerdem zeigen die normalisierten REE-Kompositionen der meisten terrigenen Flußeinträge keinen flachen Verlauf ('flat shale pattern'), wodurch die Interpretation (mariner) Daten zusätzlich erschwert wird (vgl. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1988). Da es offensichtlich schwierig ist, die großskalige Quellkomposition für REE einheitlich festzulegen (ibid.), ergibt sich mindestens für marine Fragestellungen die Alternative, die Probengehalte auf die durchschnittliche Zusammensetzung der REE-Senke im Meer zu beziehen, d.h. auf das Sediment. Mit dem Standard SCo-1 steht ein zertifiziertes Referenzmaterial zur Verfügung, das in Verbindung mit vielen marinen Sedimenten keine Fraktionierungen innerhalb der REE-Reihe produziert (Jarvis & Jarvis, 1985). So sind z.B. die Gehalte der auch in dieser Arbeit benutzten Referenz 'BCSS' (s.o.) fast identisch mit den REE-Gehalten in SCo-1. Zudem liefert die Normalisierung auf SCo-1 glatte Kurven für viele der in der Geochemie eingesetzten Referenzmaterialien und auch für marine Sedimente (ibid.), was das Erkennen von Anomalien bzw. Fraktionierungen erleichtert. Die REE-Daten in der vorliegenden Arbeit werden deshalb auf SCo-1 bezogen.

## 6.8 REE-Spektren für atlantisches Oberflächen-SPM

Die REE-Spektren der SPM-Proben spiegeln den in Kap.6.6 vorgestellten, geographischen Trend der REE-Gehalte wieder (Abb.30); im Mittelteil des Schnittes liegen die REE-Gehalte niedriger als im nördlichen bzw. südlichen Teil. Der auffälligste Aspekt an den Spektren ist die bei allen Proben zu beobachtende Anreicherung der HREE (Dy-Lu) gegenüber den LREE (La-Gd). Dieses Ergebnis ist zunächst sehr überraschend, da Daten zu gelösten REE im offenen Ozean und zur REE-Zufuhr über Flüsse einen qualitativ anderen Kurvenverlauf hätten erwarten lassen (DeBaar et al., 1983).



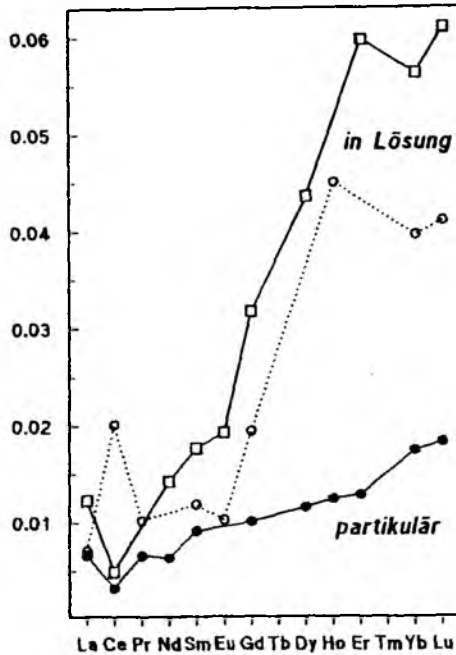
**Abb.30:** Normalisierte REE-Gehalte im Oberflächen-SPM des NO-Atlantiks (bezogen auf SCo-1), von links nach rechts von 43°N nach 60°N fortschreitend. Die Zahlen 1-11 bezeichnen die Proben (s.Abb.5).

Die gelösten, trivalenten REE im Meerwasser liegen überwiegend als Carbonato-Komplexe vor. Infolge der abnehmenden Ionenradien der REE steigen die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe innerhalb der homologen Reihe stark an (Cantrell & Byrne, 1987; Wood, 1990). Dadurch nimmt die Verfügbarkeit der REE für Sorptionsprozesse an biogenes und/oder hydrogenes Material innerhalb der homologen Reihe ab (Brookins, 1989 und Zitate darin). Aus den vertikalen Variationen in den Spektren gelöster REE und interozeanischen Unterschieden gelöster REE-Konzentrationen im Tiefenwasser wurde geschlossen, daß Scavenging die ozeanischen REE-Verteilungen bestimmt (z.B. DeBaar et al., 1985a; Elderfield, 1988). Die in Lösung beobachteten HREE-Anreicherungen kommen demnach durch bevorzugtes Scavenging der LREE zustande. Eine bevorzugte Aufnahme der LREE in/an ozeanische Partikel sollte deshalb auch zu erhöhten LREE-Gehalten führen.

Die REE-Fraktionierung innerhalb der homologen Reihe kann näherungsweise über die Gesamtsteigung der REE-Spektren abgeschätzt werden ( $\text{Lu/La}$ -Verhältnisse). Dabei werden die normalisierten Gehalte von Lu und La, d.h.  $\text{Lu/Lu}_{\text{Ref}}$ , bezogen auf  $\text{La/La}_{\text{Ref}}$ , zugrundegelegt (im Folgenden mit  $(\text{Lu/La})_n$  gekennzeichnet; vgl. Henderson, 1984). Eine derartige Näherung kann ohne kritische Bewertung der REE-Spektren zu fragwürdigen Ergebnissen führen. Beispielsweise ergeben die Proben 9-11 wegen der relativ zu Yb höheren SPM-Gehalte von Lu auch höhere  $(\text{Lu/La})_n$ -Werte als die Proben 7 und 8 (Abb.30). Bei diesen beiden Proben ist jedoch *a priori* nicht zu entscheiden, ob eine positive Yb-Anomalie vorliegt oder die Proben ungewöhnlich wenig Lu enthalten (, weil die gelösten REE-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Untersuchungsgebietes nicht bekannt sind). Derartige Variabilitäten in den Spektren lassen sich dämpfen, wenn anstelle von nur zwei Elementen alle REE zur Abschätzung von relativen Anreicherungen herangezogen werden. Dabei werden die normalisierten Gehalte der LREE und HREE jeweils getrennt gemittelt (ausgenommen Ce bei den LREE, s.u.) und dann zueinander in Beziehung gesetzt (HREE-Anreicherungsfaktor F). So ergeben sich z.B. für die elf Atlantikproben unter Mittelwertbildung kleinere HREE-Anreicherungen als aus den  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnissen ( $F = 1.6-2.6$ ,  $(\text{Lu/La})_n = 1.9-4.8$ , bezogen auf SCo-1). - In ihrer Quantität sind die HREE-Anreicherungen natürlich auch von der verwendeten Referenz abhängig, mit der 'Shale'-Referenz ergeben sich Werte von 1.2-1.9 für den F-Faktor bzw. 1.2-3.1 für  $(\text{Lu/La})_n$ . Qualitativ findet sich jedoch derselbe geographische Trend (s.u.) -

Der scheinbare Widerspruch zwischen dem erwarteten (LREE-Anreicherung) und dem beobachteten Verlauf (HREE-Anreicherung) der Spektren für die Partikelproben kann aufgelöst werden, wenn die Steigungen dieser REE-Spektren miteinander verglichen werden (Abb.31). - Für das Untersuchungsgebiet wurden bisher keine Daten zu gelösten REE veröffentlicht, deshalb werden hier hilfsweise REE-Konzentrationen aus dem NW-Atlantik verwendet (DeBaar et al., 1983, 1985b; s.auch weiter unten). Um möglichst repräsentative SPM-Daten für den NO-Atlantik zu erhalten, wurden die normalisierten REE-Gehalte für diesen Vergleich gemittelt. - Das Verhältnis der  $(\text{Lu/La})_n$ -Werte von Lösung zu Partikel beträgt  $\approx 2.1$ , d.h. in Lösung besteht eine viel stärkere Anreicherung der HREE gegenüber den LREE als im Deckschicht-SPM (Abb.31). Die mit der Bildung partikulärer REE verknüpfte Abnahme in der Spektren-Steigung reflektiert die bevorzugte Aufnahme der LREE in das partikuläre Material. Unter der Voraussetzung, daß die hier verwendeten REE-Konzentrationen in Lösung (incl. der HREE-Anreicherung) näherungsweise auch für den NO-Atlantik gelten, ergibt sich folgendes: Das Oberflächen-SPM bildet prinzipiell die Konzentrationsverhältnisse aus der umgebenden Lösung ab. Hierzu addiert sich eine leichte REE-Fraktionierung zugunsten der LREE bei der Bildung der partikulär gebundenen REE-Fraktion.

In Abb.31 werden auch die normalisierten Oberflächen-Konzentrationen einer Station nahe Madeira gezeigt (Greaves et al., 1991), die jedoch mit den in dieser Arbeit bestimmten REE-Daten wahrscheinlich nur bedingt vergleichbar sind (s.u.). Die Konzentrationen aus dem O-Atlantik zeigen den gleichen Trend wie die Daten aus dem NW-Atlantik (DeBaar et al., 1983, 1985b), das Element Ce bildet eine Ausnahme.



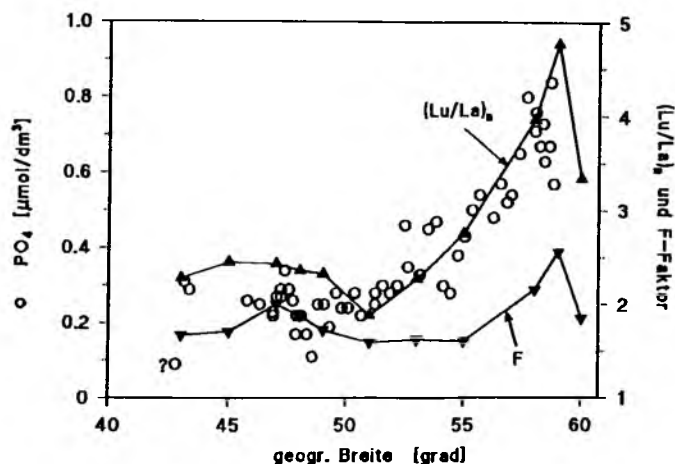
**Abb.31: Spektren von gelösten und partikulären REE** (bezogen auf SCo-1). Die normalisierten Konzentrationen in Lösung wurden mit  $10^{-4}$  multipliziert. Quadrate: O-Atlantik (Greaves et al., 1991), Kreise: NW-Atlantik (DeBaar et al., 1983, 1985a). Partikel-daten aus dieser Studie, Mittelwerte der normalisierten Gehalte. Die  $(\text{Lu/La})_n$ -Werte in Lösung betragen 5.8 (NW-Atlantik) bzw. 5.0 (O-Atlantik) und 2.8 für die Partikelproben.

Ob die partikulären REE bevorzugt in oder an eine bestimmte, gut definierbare Trägersubstanz gebunden werden, ist bislang unklar (vgl. Brookins, 1989). Da die REE-Spektren von gereinigten Foraminiferen-Schalen genau denen des umgebenden Wassers entsprechen (s.Fleet, 1984), und der REE-Kreislauf nicht an den von Opal gekoppelt ist (Elderfield, 1988; Piegras & Jacobsen, 1992), dürften die Schalen mariner Organismen kein geeigneter Ort für den Einbau der REE sein. Zudem können die Vertikalverteilungen gelöster REE nicht durch den Partikeltransport von Kalkschalen erklärt werden (DeBaar et al., 1985b). Für die Bildung der partikulär gebundenen REE ist die Oberflächen-Adsorption bestimmend (ibid., German & Elderfield, 1990; Wood, 1990). Diese findet bevorzugt an organischen Substraten statt, (Stanley & Byrne, 1990). Diese Vorstellung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Studie. Sorptionsprozesse führen zur Abbildung der im umgebenden Meerwasser vorhandenen REE-Verhältnisse im partikulären Material, die LREE-Anreicherung in den Partikeln relativ zum Meerwasser wird durch die sich systematisch verändernden Komplexbildungseigenschaften der REE bestimmt.

### Regionale Variation der partikulären REE-Anreicherungen

Die HREE-Anreicherungen in den SPM-Proben zeigen einen einheitlichen, nach Norden hin ansteigenden Trend (Abb.32). Dies zeigt sich bei den  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnissen und, allerdings weniger deutlich, auch im F-Faktor. Zudem ist die REE-Fraktionierung in den Partikeln signifikant mit der Konzentration von gelöstem Phosphat korreliert ( $r = 0.86$  für  $(\text{Lu/La})_n$ ,  $r = 0.79$  für F-Faktor). Aus diesem Zusammenhang kann abgeleitet werden, daß die Fraktionierung der partikulären REE sehr wahrscheinlich an biologische Prozesse in der Deckschicht gekoppelt ist.

Im nördlichsten Teil des Oberflächenschnittes, wo zum Zeitpunkt der Probennahme wahrscheinlich noch eine Vorblütensituation vorlag (s.o.), sind die HREE noch stark gegenüber den LREE in den Partikeln angereichert. Ein  $(\text{Lu/La})_n$ -Wert von  $\approx 5$  bei  $59^\circ\text{N}$  (Abb.32) dürfte in etwa die Verhältnisse des umgebenden Wassers abbilden und läßt darauf schließen, daß in Abwesenheit starker biologischer Produktion die Bildung partikulärer REE durch Sorptionsprozesse dominiert wird. Durch die einsetzende Planktonblüte scheint eine bevorzugte Aufnahme von LREE in die Partikel stattzufinden, wie die kleineren HREE-Anreicherungen in den südlichen Proben zeigen. Die hier präsentierten Daten liefern einen deutlichen Hinweis darauf, daß die partikulären REE-Fraktionierungen im Oberflächenwasser nicht allein durch die Löslichkeiten der trivalenten Ionen bestimmt werden, sondern auch durch biologische Aktivität in der Deckschicht verstärkt werden.



**Abb.32:** HREE-Anreicherungen im Oberflächen-SPM als Funktion der geographischen Breite. Anreicherungen als  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnisse und als F-Faktor (s.Text), jew. bezogen auf SCo-1. Gelöste o-Phosphat-Konzentrationen (offene Kreise) von 56 Stationen entlang des Schnittes (südlichster Wert unsicher).

## 6.9 Ce-Anomalien im Oberflächen-SPM

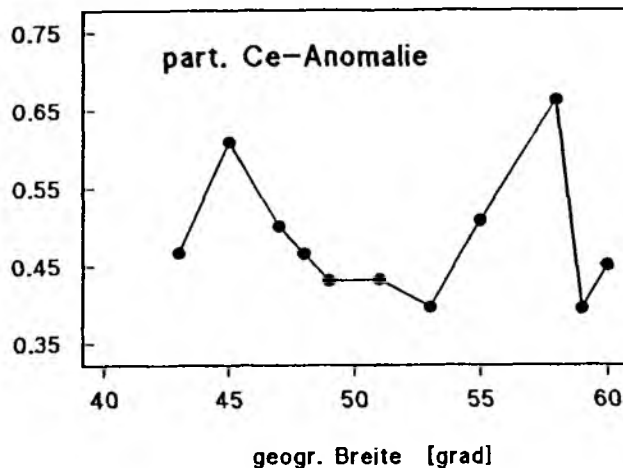
Als einziges Element der REE kann dreiwertiges Ce in der ozeanischen Wassersäule durch Oxidation in die schlechter lösliche, vierwertige Form überführt werden. Dadurch kann der gelösten Phase ein Teil des vorhandenen Ce entzogen werden (oxidatives Scavenging). Die Spektren von gelösten REE im tiefen Ozean weisen derartige Ce-Defizite auf (DeBaar et al., 1983, 1985a; German & Elderfield, 1990). Falls, wie in der vorliegenden Untersuchung, Daten zu den beiden benachbarten Elementen La und Pr vorhanden sind, läßt sich das Ausmaß dieser sog. Ce-Anomalie leicht quantifizieren.

$$\text{Ce-Anomalie} = (\text{Ce/Ce}^*) = 2 (\text{Ce/Ce}_n) / ((\text{La/La}_n) + (\text{Pr/Pr}_n)),$$

wobei  $\text{Ce}^*$  der hypothetischen Konzentration des rein dreiwertigen Ce entspricht (zwischen La und Pr interpolierter Ce-Gehalt). Durch 'n' werden die La- bzw. Pr-Gehalte in der Referenz indiziert. Werte kleiner als 1 entsprechen einem Ce-Defizit relativ zu La und Pr und werden als negative Ce-Anomalien bezeichnet, *et vice versa*. Ce-Anomalien wurden fast ausschließlich im marinen Milieu beobachtet, Fraktionierungen dieses Elementes in der Geosphäre scheinen deshalb von rein ozeanischen Prozessen bestimmt zu werden (vgl. DeBaar et al., 1983).

In den REE-Spektren aller SPM-Proben ist eine negative Ce-Anomalie zu beobachten (Abb.30), sie beträgt durchschnittlich  $0.48 \pm 0.08$  (0.39-0.66; Abb.33). Die Proben 2 und 9 ( $45^\circ$  u.  $58^\circ\text{N}$ ) weisen weniger ausgeprägte Anomalien auf als die anderen Proben, systematische, regionale Veränderungen der Ce-Anomalien sind nicht zu erkennen (zu einer evtl. Ausnahme s.u.). Erst im Vergleich mit den gelösten

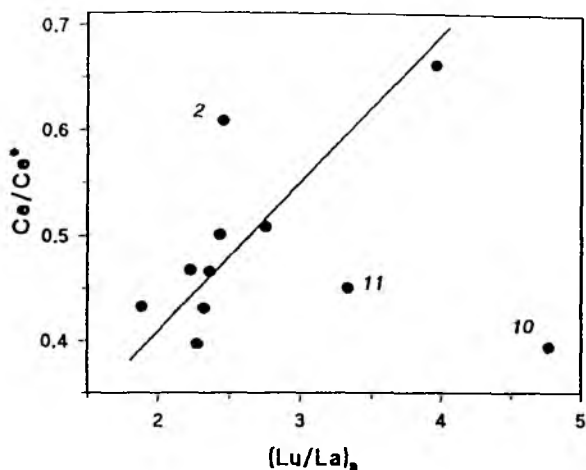
REE-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet wird sich klären lassen, durch welche Prozesse die negativen Ce-Anomalien im Oberflächen-SPM verursacht werden. Wenn die oxidative Entfernung von gelöstem Ce eine verstärkte Bildung von partikulärem Ce bewirkt, so muß die Ce-Anomalie im umgebenden Meerwasser absolut kleiner (d.h. negativer) gewesen sein als in den Partikelproben. Für die Deckschicht des NO-Atlantik sind deshalb Ce-Anomalien von absolut  $< \approx 0.5$  zu erwarten. Aus den Oberflächendaten einer Station nahe Madeira (Greaves et al., 1991) läßt sich eine Ce-Anomalie von 0.4 errechnen, die mit den SPM-Daten aus dem NO-Atlantik vereinbar ist.



**Abb.33:** Ce-Anomalie im Oberflächen-SPM

Die weiter oben verwendeten, gelösten REE-Konzentrationen aus dem NW-Atlantik (DeBaar et al., 1983, 1985b) sind bezüglich Ce wahrscheinlich eine nur unzureichende Näherung des NO-atlantischen Oberflächenwassers, da sie für die obersten 250m eine positive Ce-Anomalie aufweisen. Dies würde nämlich auf eine Freisetzung von Ce aus den Partikeln bzw. auf ein relativ zu Ce bevorzugtes Scavenging der anderen LREE schließen lassen. Ein solches Verhalten von Ce in der gut ventilierten Deckschicht ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften in Meerwasser mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen (Cantrell & Byrne, 1987; Stanley & Byrne, 1990; Turner et al., 1981; Wood, 1990). Deshalb sind mindestens für die gelösten Ce-Konzentrationen drastische Unterschiede zwischen dem westlichen und dem östlichen N-Atlantik zu erwarten.

Im Gegensatz zum NW-Atlantik wurde im Oberflächenwasser des nördlichen Kanarenbeckens in Lösung eine schwach negative Ce-Anomalie gefunden (0.85, bezogen auf SCo-1; Elderfield & Greaves, 1982). Auch dieser Datensatz ist bezüglich Ce quantitativ inkonsistent mit den hier beobachteten, partikulären Ce-Anomalien. Da die Anomalie aber negativ ist, passen die Daten qualitativ besser zu den REE-Gehalten in den SPM-Proben als die Ce-Konzentrationen aus dem westlichen Atlantik (s.o.). Die REE-Daten von Elderfield & Greaves (1982) stammen aus einem Gebiet mit starkem Saharastaub-Eintrag. Durch teilweise REE-Lösung aus diesen Aerosolen kann das REE-Muster im Oberflächenwasser verändert werden (ibid.). Ein ähnlicher Einfluß ist auch für die Madeira-Station von Greaves et al. (1991) nicht auszuschließen. Die Zufuhr von Saharastaub dominiert zwar die REE-Zufuhr im subtropischen Ostatlantik (ibid.; Elderfield, 1988), ist für das Gebiet des Oberflächenschnittes jedoch nicht charakteristisch (Duce et al., 1991). Obwohl die hier bestimmten Ce-Anomalien mit den Madeira-Daten kongruent sind, könnten Messungen an Proben aus weiter nördlich gelegenen Gebieten die bestehenden Unsicherheiten bei der Dateninterpretation vermindern.



**Abb.34: Ce-Anomalie als Funktion der HREE-Anreicherung.** Mit Zahlen gekennzeichnete Proben evtl. vom linearen Trend abweichend (s.Text). Regressionsgerade (ohne Probe 10):  $Ce/Ce^* = 0.149 \cdot (Lu/La)_n + 0.11$ .

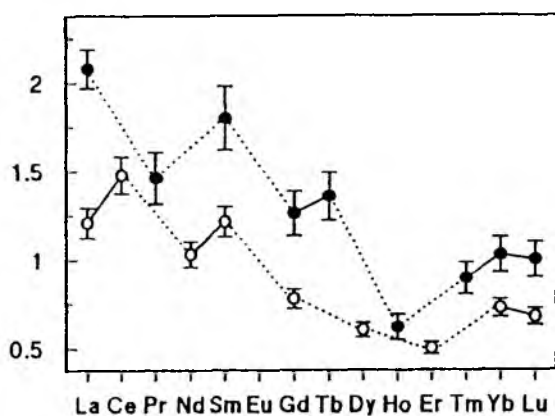
Die weiter oben erwähnte Ausnahme im Zusammenhang mit den Ce-Anomalien besteht in Relation zu den HREE-Anreicherungen in den SPM-Proben. Zwischen diesen beiden Größen besteht ein linearer Zusammenhang, allerdings fällt Probe 10 eindeutig aus dem Trend heraus (Abb.34). Auch wenn die möglicherweise ebenfalls abweichenden Proben 2 und 11 miteinbezogen werden, existiert zwischen den Ce-Anomalien und den HREE-Anreicherungen eine lineare Beziehung ( $p < 0.05$ , ohne die Proben 2 und 11:  $p < 0.005$ ). Wodurch die Abweichungen bei den genannten Proben verursacht werden, ist nicht bekannt.

Mit fortschreitender Anreicherung der LREE in den Partikeln relativ zu den HREE (abnehmende Lu/La-Verhältnisse) nimmt die (negative) Ce-Anomalie zu, d.h. das Ce-Defizit vergrößert sich (bezogen auf La und Pr). Ce sollte infolge seiner besonderen chemischen Eigenschaften relativ zu den anderen LREE jedoch bevorzugt in die Partikel aufgenommen werden (Cantrell & Byrne, 1987; Stanley & Byrne, 1990; Turner et al., 1981; Wood, 1990), dies ergibt sich auch aus Meßdaten aus dem tiefen Ozean ( $> 1000\text{m}$ ; DeBaar et al., 1983, 1985a,b; German & Elderfield, 1990). Die hier präsentierten Daten stellen deshalb einen Widerspruch zu den bisherigen Vorstellungen des marinen Ce-Kreislaufes dar. Möglicherweise korrespondieren im Oberflächenwasser die partikulären Ce-Defizite mit den positiven Ce-Anomalien in Lösung (NW-Atlantik; DeBaar et al., 1983). Ein Mechanismus, der eine solche, unerwartete Ce-Verteilung zwischen Partikeln und Lösung steuern könnte, ist bislang allerdings unbekannt (weniger effektives Scavenging für Ce als für La und Pr oder schnellere Freisetzung von Ce aus partikulärem Material?). Es wäre auch denkbar, daß sich die Berechnung der Ce-Anomalien mit La und Pr auf ungeeignete Elemente der REE-Reihe stützt (La und/oder Pr könnten selbst durch Anomalien beeinflusst sein). Auch mit den gelösten REE-Konzentrationen aus dem subtropischen O-Atlantik läßt sich dieser Widerspruch nicht klären (Elderfield & Greaves, 1982; Greaves et al., 1991). In jedem Fall sind zur Lösung dieses Problems die gelösten REE-Konzentrationen im Oberflächenwasser des NO-Atlantiks erforderlich.

#### 6.10 Phasenverteilung der REE im Oberflächenwasser

Aus den Partikelgehalten und den SPM-Konzentrationen können die partikulären REE-Konzentrationen im Oberflächenwasser abgeschätzt werden. In Verbindung mit den gelösten REE-Konzentrationen lassen sich daraus die Anteile der partikulär gebundenen REE an den totalen REE-Mengen für die Oberfläche

berechnen (s.5.7).



**Abb.35:** Partikuläre REE-Anteile (in Prozent ihrer Oberflächeninventare). Bezogen auf gelöste Konzentrationen im NW-Atlantik (geschlossene Kreise; DeBaar et al., 1983, 1985b) bzw. aus dem O-Atlantik (offene Kreise; Greaves et al., 1991). Die Fehlerbalken ( $1\sigma$ ) ergeben sich als geschätzte Gesamt-Unsicherheiten der gelösten REE-Konzentrationen, der SPM-Konzentrationen und der SPM-Gehalte.

Die partikulären REE-Fractionen sind klein (alle  $< 2.1\%$ ; Abb.35). Zur Berechnung wurden sowohl die Daten aus dem NW-Atlantik als auch die evtl. durch Saharastaub beeinflussten O-atlantischen Konzentrationen herangezogen. Diese Daten ergeben für Ce einen höheren partikulären Anteil als für die anderen LREE, wie es aufgrund eines bevorzugten Ce-Scavengings zu erwarten wäre.

Die partikulären Anteile der REE sind für ihre Budgets in der Deckschicht vernachlässigbar gering. Falls die Oberflächen-Inventare der REE im offenen Ozean tatsächlich durch äolischen Eintrag dominiert werden und die REE-Löslichkeit aus Aerosolen sehr gering ist ( $< 1\%$ ; P.Statham, pers. Mitt.), dann sollten die (terrigenen) Aerosole eine relative REE-Zusammensetzung haben, die derjenigen im Oberflächen-SPM ähnlich ist. Mit anderen Worten, für Aerosole wäre eine Anreicherung der HREE gegenüber den LREE zu erwarten (bezogen auf  $SCO-1$ ). Eine solche Fraktionierung wurde an Saharastaub-Proben schon beobachtet, allerdings wurden die Gehalte von nur sechs Elementen berichtet (Elderfield & Greaves, 1982).

Aus marinen Sedimenten werden die LREE leichter freigesetzt als die HREE (Elderfield, 1988; Sholkovitz, 1988). Wenn dies auch für Aerosole gilt, könnte bereits in der Atmosphäre eine REE-Fraktionierung zwischen Partikeln und Regenwasser stattfinden (der im Vergleich zu Meerwasser kleinere pH-Wert von Regenwasser begünstigt die Lösung). Einerseits würden dadurch äolische Partikel deponiert werden, die vorgeformte HREE-Anreicherungen mit sich führen und deren relative REE-Zusammensetzung von der der Kruste abweicht. Andererseits stünden im Fall von Naßdepositionen mit erhöhten LREE-Anteilen (relativ zu Krustenmaterial) auch größere, gelöste LREE-Mengen in der Meeresoberfläche zur Verfügung, welche durch ihr bevorzugtes Scavenging den Effekt der LREE-Anreicherung bei der Partikelbildung fördern könnten. Diese Spekulationen können erst durch REE-Untersuchungen an Aerosolen bzw. Regenproben verifiziert werden; entsprechende Daten sind noch nicht publiziert.

Im Gegensatz zum offenen Ozean sind die REE in Frischwasser überwiegend partikulär bzw. an Kolloide gebunden. Mit zunehmender Größe dieser Partikel wird gleichzeitig eine steigende LREE-Anreicherung relativ zu den HREE beobachtet; in Lösung sind in den großen Flüssen weltweit die HREE angereichert (Goldstein & Jacobsen, 1988). Die scheinbare Diskrepanz in den REE-Phasenverteilungen zwischen Fluß- und Meerwasser kann dadurch erklärt werden, daß die Kolloide und die größeren Partikel in den Estuaren *via* Sedimentation größtenteils entfernt werden (Sholkovitz, 1992). Es verbleibt die HREE-angereicherte Lösung mit einem  $(Lu/La)_n$ -Verhältnis von  $\approx 7.4$  für Flußwasser (globaler Mittelwert;



Goldstein & Jacobsen, 1988). Die entsprechenden Konzentrationen sind größenordnungsmäßig etwa 10-100fach größer als im Oberflächenwasser des offenen Ozeans (ibid.). Die so eingetragenen, gelösten REE unterliegen im Meer Scavenging-Prozessen, was a) ihre Konzentrationen insgesamt erniedrigt, und b) durch die bevorzugte Entfernung der LREE die Veränderungen der  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnisse hervorruft. Dieses Szenario zum Schicksal der über Flüsse ins Meer eingetragenen REE ist qualitativer Natur. Es kann überprüft werden, wenn umfangreicheres Datenmaterial verfügbar sein wird. Einerseits sollte sich die Entfernung der partikulären und kolloidalen REE in küstennahen Gebieten im Sediment abbilden. Andererseits sind die atmosphärischen REE-Transportraten in den Ozean relativ zu den Flußwasser-einträgen wichtig, um den äolischen Anteil der REE-Zufuhr ins Meer zu quantifizieren, denn in der Atmosphäre scheint insgesamt (d.h. Regenwasser plus Aerosole) offenbar keine derartig ausgeprägte Fraktionierung stattzufinden wie in den Flüssen.

Die in gelöster Form ins Meer eingetragenen REE unterliegen natürlich auch den allgemeinen ozeanischen Vermischungsprozessen. Aufgrund der größeren Flußwasserkonzentrationen mit hohen  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnissen könnten letztere zumindest näherungsweise eine konservative Größe für Oberflächenwasser sein. Hierfür spricht die signifikante Covariation der partikulären  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnisse mit dem Salzgehalt ( $r = -0.72$ ). Für diese These spricht auch ein Vergleich von gelösten REE-Oberflächenkonzentrationen aus dem Mittelmeer mit dem angrenzenden Atlantik (Daten aus Greaves et al., 1991). Die höheren Salzgehalte im Mittelmeer ( $S = 37.96$ ) korrespondieren mit vergleichsweise kleinen HREE-Anreicherungen ( $(\text{Lu/La})_n = 3.6$ ), während die Atlantik-Station mit  $S = 36.49$  und  $(\text{Lu/La})_n = 4.6$  umgekehrte Verhältnisse aufweist.

## 7 OBERFLÄCHENSCHNITT IN NORD- UND OSTSEE

Die verschiedenen Teilregionen der Ostsee weisen unterschiedliche hydrographische und chemische Bedingungen auf. Beispielsweise kommt dies in den ausgeprägten, horizontalen Salzgehalts-Gradienten im Oberflächenwasser zum Ausdruck. Infolge der relativ hohen Frischwasserzufuhr in die Ostsee betragen die Oberflächensalzgehalte in der zentralen Ostsee nur etwa 6.5-7.5, entsprechend einem durchschnittlichen Frischwasseranteil von ca. 80% (z.B. Dietrich et al., 1975; Kullenberg, 1981). Die Salzgehalte im Finnischen Meerbusen und in der Bottenvik liegen noch darunter und zeigen die weitgehende Aussüßung in diesen Regionen an. Demgegenüber sind die Oberflächensalzgehalte in der Nordsee deutlich höher ( $> 10$ ; Dietrich et al., 1975). Beide Randmeere sind von hochindustrialisierten Staaten umgeben, sie gelten auch in Bezug auf SE als stark anthropogen gefährdete Gewässer (BMEPC, 1990; Dybern & Fonselius, 1981; Ferm, 1991; Salomons et al., 1988). Vor dem Hintergrund der nachfolgend angedeuteten Unterschiede zwischen Nord- und Ostsee ist allerdings schwierig, die anthropogenen SE und ihren Verbleib quantitativ zu erfassen.

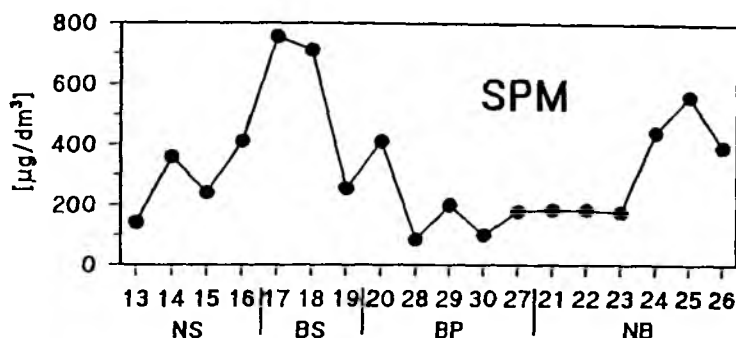
Die SE-Verteilungen in der Ostsee werden durch Flußwassereinträge und die in vielen Gebieten der Ostsee anzutreffenden, anaeroben Zonen im Tiefenwasser beeinflusst. Auch in der Nordsee münden zahlreiche Flüsse, es findet jedoch ein intensiverer Austausch mit ozeanischen Wassermassen aus dem Atlantik statt (Dietrich et al., 1975; Tchernia, 1980). Daraus ergeben sich auch andere Bedingungen bezüglich der raum-zeitlichen SE-Verteilungen in der Nordsee. Im Übergangsgebiet zwischen diesen beiden Schelfmeeren (etwa Arkonasee bis Skagerrak) spiegeln sich die Vermischungsprozesse der verschiedenen Wassermassen wider, z.B. in den steigenden Salzgehalten (vgl. Abb.7).

SE in diesen Randmeeren zu untersuchen, ist demnach in zweierlei Hinsicht sinnvoll. Erstens tragen derartige Untersuchungen dazu bei, die SE-Haushalte in Nord- und Ostsee besser zu verstehen. Hier bestanden bislang erhebliche Lücken bezüglich partikulär gebundener SE. Zweitens bietet der Vergleich von Nord- und Ostsee-Daten mit denen aus dem Atlantik eine gute Möglichkeit, das Verständnis der geochemischen SE-Kreisläufe verbessern, da zwischen diesen Meeresgebieten deutliche geochemische Unterschiede bestehen (Salzgehalte, Redoxkonditionen, Zirkulation, SE-Einträge u.a). In der vorliegenden Untersuchung wurden sowohl im Atlantik als auch in Nord- und Ostsee dasselbe Instrumentarium zur SPM-Anreicherung eingesetzt und identische Analysenverfahren angewendet. Die Ergebnisse der Vergleiche erfahren dadurch zusätzliches Gewicht und können auch dazu beitragen, mehr über den Verbleib der anthropogenen SE in Nord- und Ostsee zu lernen.

Der Oberflächenschnitt mit dem KPS erstreckte sich mit Ausnahme der Bottenvik über die gesamte Ostsee, weitere Proben wurden im Skagerrak, in der zentralen Nordsee und in der Deutschen Bucht genommen (Abb.6; November 1989). Das Untersuchungsgebiet wurde anhand der Oberflächensalzgehalte in vier Regionen unterteilt (vgl. Abb.7): Nordsee (NS), Kattegat und Beltsee (BS), zentrale Ostsee (BP) und die nördliche Ostsee (NB). Ein vergleichbarer Oberflächenschnitt in der Ostsee existiert nur für gelöste SE (Kremling & Petersen, 1984). Die Gehalte der REE im Oberflächen-SPM werden hier erstmalig vorgestellt.

Die SPM-Konzentrationen entlang des Schnittes (Abb.6) waren im Kattegat ( $> 700 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , Proben 17, 18) sowie im Finnischen Meerbusen ( $390\text{-}560 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , Proben 24-26) größer als in den übrigen Gebieten (Mittelwert  $225 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; Abb.36). Die hohen Konzentrationen im Kattegat dürften auf hydrodynamische Turbulenzen zurückzuführen sein, da in dieser Flachwasserzone die stärksten Salzgehaltsgradienten auftreten (s. Abb.7; vgl. Eisma & Irion, 1988). Die Gradientenzone, deren Position sich u.a. in Abhängigkeit vom Windschub verändert (Ehlin, 1981), umfaßt auch den Großen Belt, wo Probe 19 gewonnen

wurde. Diese weist jedoch eine vergleichsweise kleine SPM-Konzentration auf. Da ein großer Teil des Wasseraustausches zwischen Nord- und Ostsee in dieser engen und flachen Rinne stattfindet und dadurch zusätzliche Turbulenzen hervorruft, findet dort vermehrt Resuspension statt (vgl. Winterhalter et al., 1981). Infolge der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Großen Belt wird ein Teil des aufgewirbelten Sedimentes aus dieser Zone entfernt, was die relativ kleinen SPM-Konzentration in diesem Bereich erklären kann. Ähnliche Situationen mit geringen Wassertiefen lagen für die Proben aus



**Abb.36: SPM-Konzentrationen in Nord- und Ostsee [µg/dm³].** Zu den Stationsnummern s.3.2; Regionen wie in Abb.7.

der Deutschen Bucht und der zentralen Nordsee vor (Proben 13,14; Wattenmeerrand bzw. Doggerbank). Die erhöhten Schwebstoff-Frachten im Finnischen Meerbusen sind der Frischwasserzufuhr aus der Nawa zuzuordnen.

Die hier bestimmten SPM-Konzentrationen in der Nordsee sind kleiner als in anderen Untersuchungen (etwa Faktor 2-4; z.B. Dehairs et al., 1989; Eisma & Kalf, 1987; Nolting & Eisma, 1988). Dies ist Ausdruck der hohen, kurzzeitigen Variabilität der SPM-Konzentrationen in dieser Region, welche durch biologische, physikalische (Tiden) und meteorologische Faktoren bestimmt wird (Eisma & Irion, 1988). Auch die SPM-Konzentrationen in der Ostsee sind kleiner als die meist sommerlichen Daten anderer Autoren (z.B. Bernard et al., 1989; Ingri et al., 1991), da die Untersuchung in einer unproduktiven Jahreszeit stattfand.

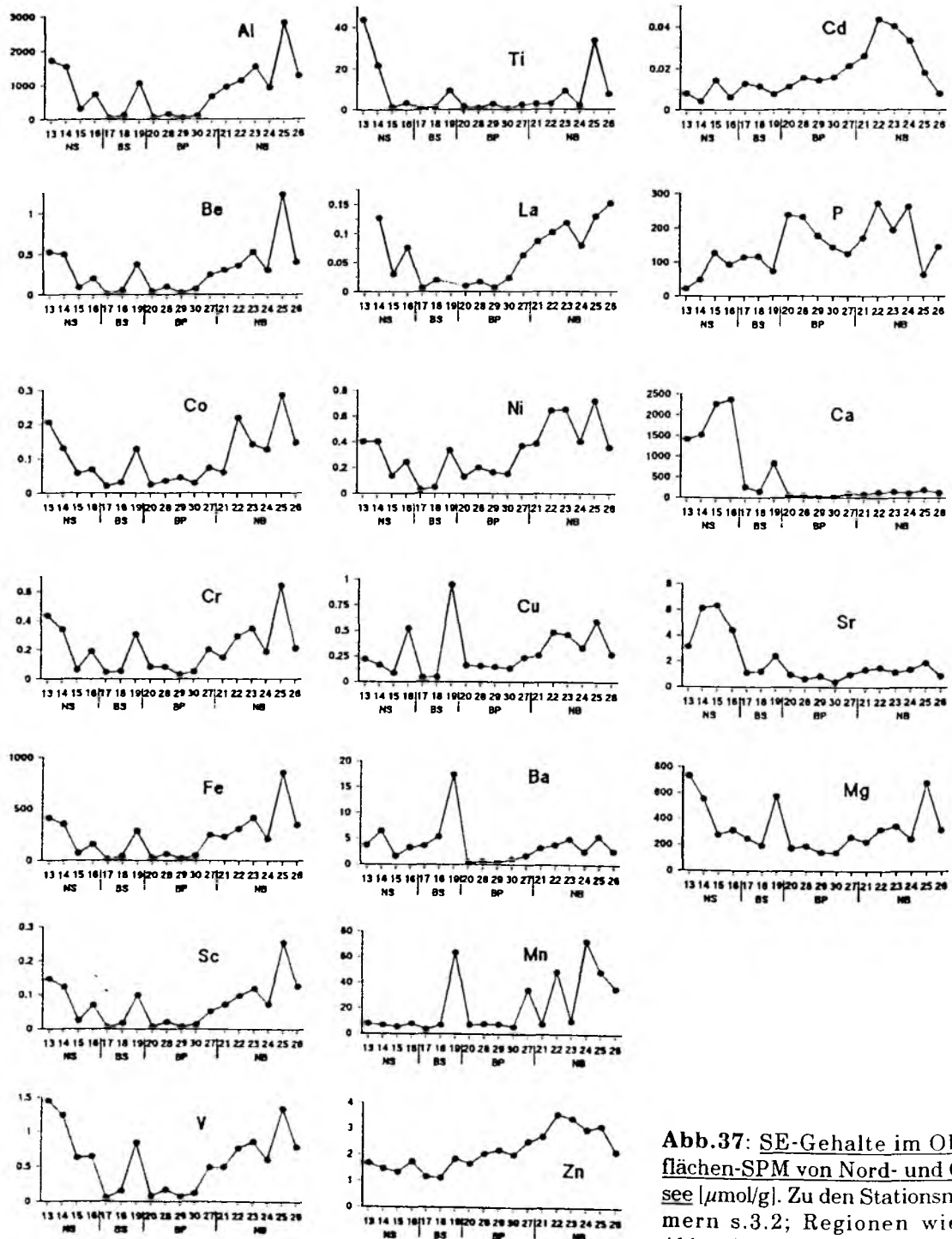
Für die Nordsee einschl. der Beltsee (Proben 13-18) besteht eine signifikante, lineare Relation zwischen der SPM-Konzentration und dem Salzgehalt ( $[SPM] = -42 \times Sal + 1707 \mu g/l$ ,  $r = -0.92$ ). Dies läßt zwar erkennen, daß Vermischungsprozesse eine wichtige Rolle für die SPM-Verteilung spielen (vgl. Duinker, 1981; Kramer & Duinker, 1988). Die so abgeschätzte SPM-Konzentration für Frischwasser ist jedoch deutlich kleiner als gemessene Werte (ibid.; Eisma & Irion, 1988; Nolting & Eisma, 1988). Dies zeigt, daß auch nicht-konservative Prozesse die SPM-Konzentrationen beeinflussen, insbes. die küstennahe Flockenbildung und Sedimentation (z.B. Newton & Liss, 1990). Für die Ostsee wird keine SPM-Salz-Beziehung gefunden.

## 7.1 SE-Gehalte im Oberflächen-SPM

Die Gehalte der 18 untersuchten SE zeigen z.T. deutliche regionale Variationen (Abb.37). Für die Grafik wurden die Proben entsprechend den verschiedenen Regionen (s.o.) in Gruppen zusammengefaßt, außerdem sind in Abb.37 auch die La-Gehalte dargestellt (stellvertretend für die übrigen REE, s.7.6).

Die Gehalte der Elemente Al, Be, Co, Cr, Fe, Ni, Sc, Ti und V (Abb.37, vgl.Tab.9) lagen in den beiden Nordseeproben (Proben 13,14) höher als im Skagerrak (Proben 15,16). Für diese SE wurden im Bereich der stärksten Salzgradienten (im Kattegatt, Proben 17,18) sehr kleine Gehalte bestimmt. Ähnlich niedrige Werte für diese SE fanden sich in der zentralen Ostsee (Proben 20 östlich Mön und 27-30;

Abb.6), wobei im Vergleich mit der offenen, zentralen Ostsee für Al, Cr, Fe, Ni und V in der Nähe der Düna-Mündung (Probe 27) erhöhte Gehalte zu beobachten waren. In der nördlichen Ostsee zeigen die SE dieser Gruppe relativ hohe Gehalte mit deutlichen Peaks unmittelbar vor St.Petersburg. Ähnlich starke Unterschiede zu den beiden benachbarten Proben (Probe 18 bzw. Probe 20) zeigt die Probe aus dem Großen Belt (erhöhte Gehalte in Probe 19). Im Gegensatz zum offenen Atlantik (s.o.) fällt auch Mg



**Abb.37:** SE-Gehalte im Oberflächen-SPM von Nord- und Ostsee [ $\mu\text{mol/g}$ ]. Zu den Stationsnummern s.3.2; Regionen wie in Abb.7. Bei La: Proben 13 und 19 nicht untersucht.

in diese Gruppe. In Küstennähe wird die partikuläre Mg-Fraktion demnach überwiegend durch terrigenes Material bestimmt.

Die Verteilungen dieser SE zeigen insgesamt sehr ähnliche Muster. In den beiden untersuchten Randmeergebieten werden die partikelgebundenen Anteile der Elemente Al, Be, Co, Cr, Fe, Ni, Sc, Ti und V stark durch kontinentales Material beeinflusst. Das gilt ebenfalls für die REE, da die La-Gehalte mit denen der anderen SE covariieren (Abb.37; s.7.6), und trifft in der Ostsee auch auf Mg zu.

Bei den Cu-Gehalten fallen die relativ hohen Werte bei zwei Proben aus dem Skagerrak (Probe 16) und, analog zu den terrigenen SE (Al, Be, ...), insbesondere aus dem Großen Belt auf (Probe 19). Diese beiden Proben ausgenommen, ist die regionale Cu-Verteilung nahezu identisch mit den Ni-Daten ( $r = 0.96$ , incl. des o.g. Peaks vor St.Petersburg). Bei Berücksichtigung aller Proben ähnelt die Cu-Verteilung jedoch eher denjenigen von Ba und Mn (aufgrund der statistischen Datenanalyse). Die Ursache des hohen Cu-Gehaltes in der Skagerrak-Probe ist nicht bekannt, zu Probe 19 s.u..

Die Verteilungen der Ca- und Sr-Gehalte weisen hohe Werte in der Nordsee und wenig variable, niedrige Gehalte in der gesamten Ostsee auf (Abb.37), sie sind sinifikant miteinander korreliert ( $r = 0.92$ ). Für die Partikelgehalte von Ca und Sr besteht ein positiver Zusammenhang mit dem Salzgehalt ( $r = 0.88$  bzw.  $0.83$ ), was für Ca bereits zuvor gefunden wurde (Bernard et al., 1989). Auch Ca und Sr zeigen im Großen Belt (Probe 19) höhere Gehalte als in den benachbarten Proben (Abb.37).

Die SPM-Gehalte von Ba lagen in der zentralen Ostsee ( $0.5\text{--}1.7\text{ }\mu\text{mol/g}$ ) niedriger als in den übrigen Gebieten ( $\approx 3\text{--}6\text{ }\mu\text{mol/g}$ , Probe 19 im Großen Belt  $17\text{ }\mu\text{mol/g}$ ). Die Mn-Gehalte zeigten für Nordsee, Kattegat und zentrale Ostsee recht konstante Werte von  $\approx 7\text{ }\mu\text{mol/g}$  (Probe 19:  $63\text{ }\mu\text{mol/g}$ ). Höhere Gehalte fanden sich in der nördlichen Ostsee sowie nahe des Düna-Ausstroms (Probe 27; Abb.37).

Cd weist in der Ostsee vergleichsweise einheitliche SPM-Gehalte auf ( $4\text{--}21\text{ nmol/g}$ ), nur im Norden des Untersuchungsgebietes (Proben 21-24) fanden sich höhere Gehalte ( $26\text{--}43\text{ nmol/g}$ ). Die regionale Verteilung von partikulärem P zeigt, ähnlich Cd, kleinere Gehalte in der Nordsee. Höhere Gehalte fanden sich in der Ostsee. Hier besteht kein erkennbarer Zusammenhang mit den Cd-Gehalten (Abb.37). Die Verteilung der Zn-Gehalte ist den Cd-Daten ähnlich (Nord- und Beltsee < zentrale Ostsee < nördliche Ostsee,  $\approx 1.4, 2.1$  bzw.  $3.0\text{ }\mu\text{mol/g}$ ).

In den Verteilungsmustern fallen einige Proben bzw. Gebiete mit besonders hohen SE-Gehalten auf. So zeigt z.B. das partikuläre Material aus dem Großen Belt (Probe 19) für 15 SE höhere Gehalte als in den benachbarten Proben. Wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeiten in dieser engen Passage (s.o.) sind die erhöhten SE-Gehalte in dieser Probe wahrscheinlich auf Resuspension zurückzuführen. Ein entsprechendes Signal ist für Cd, P und Zn in dieser Probe nicht nachzuweisen.

Probe 27 wurde in der Nähe des Düna-Einstroms in die Ostsee genommen (vgl.Abb.6). Hier sind die Gehalte der terrigenen SE (s.o.) leicht erhöht gegenüber den Werten aus der zentralen, offenen Ostsee (Abb.37); dies kann durch fluviatilen Partikeleintrag verursacht werden. Für diesen Bereich sind drastisch erhöhte Mn-Gehalte zu beobachten (Abb.37). Mangels der entsprechenden Daten aus dem Rigaer Meerbusen kann die Quelle des zusätzlichen Mn nicht identifiziert werden.

Auch vor St.Petersburg (Probe 25) sind die Gehalte der terrigenen SE (s.o.) mit Ausnahme von Ti 2-4mal höher als in der unmittelbar westlich davon gelegenen Probe im Finnischen Meerbusen (Probe 24). Daraus wird gefolgert, daß sich in dieser Probe die Schwebstofffracht der Newa abbildet. Der Ti-Gehalt nimmt vom Finnischen Meerbusen in Richtung Newa-Mündung um Faktor 17 zu, möglicherweise ist dies die Folge eines anthropogenen Ti-Eintrags über die Newa. Die über diesen Fluß transportierten Partikel müssen wegen der Gehaltsunterschiede jedoch relativ schnell (chemische) Veränderungen erfahren, da

die beiden Proben sich zwar in ihren SE-Gehalten deutlich voneinander unterscheiden, die Schwebstofffrachten im beprobten Wasser aber fast gleich groß waren (Abb.36).

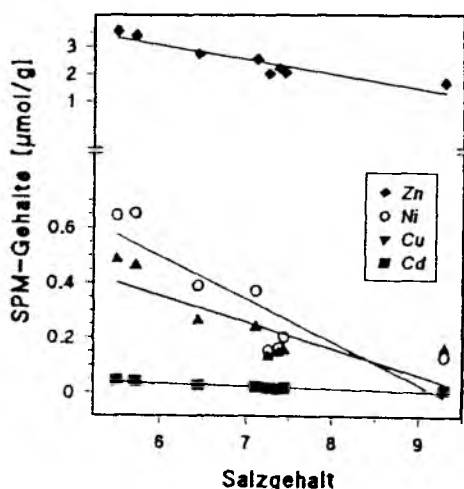
Vor der Newa-Mündung wurden im Vergleich mit der zentralen Ostsee keine erhöhten Cd- oder Zn-Gehalte beobachtet (Abb.37). Die höchsten Gehalte dieser beiden SE fanden sich in den Proben aus der Bottensee (Proben 21-23). Ähnliches zeigen auch die P-Daten (Abb.37).

Der SPM-Gehalt von Ti in der Deutschen Bucht (Probe 13) ist gegenüber anderen terrigenen SE deutlich erhöht (Abb.37). Der Ort der Probenahme (Abb.6) liegt in der Nähe eines Verklappungsgebietes für Dünnsäure aus der Ti-Produktion (Dethlefsen, 1988). Da nur eine SPM-Probe aus diesem Bereich vorliegt, kann ein möglicher Zusammenhang weder belegt noch ausgeschlossen werden.

### Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Lösung

Bei den P-Gehalten existiert für 11 der 18 SPM-Proben ein funktionaler, inverser Zusammenhang mit den gelösten Phosphat-Konzentrationen (für sieben SPM-Proben liegen keine  $\text{PO}_4$ -Daten vor; Tab.8,9). Daraus kann abgeleitet werden, daß in beiden Randmeeren die Deckschichtinventare von P hauptsächlich von Austauschprozessen zwischen Lösung und Partikeln bestimmt werden. Hohe P-Gehalte wurden in der Bottensee ermittelt (Abb. 37). Falls die genannte Beziehung zwischen gelöstem und partikulärem P auch dort Bestand hat, würde das entsprechende Maximum in den gelösten  $\text{PO}_4$ -Konzentrationen Daten von Kremling & Petersen (1984) bestätigen. Diesen Autoren zufolge hatte lokales, windinduziertes Upwelling die hohen  $\text{PO}_4$ -Werte verursacht. Vielleicht könnte es sich bei den erhöhten Konzentrationen aber auch um ein längerfristig existierendes Phänomen handeln (regional beschränkte P-Einträge?).

Bei Cd, Cu, Ni und Zn ist eine Zunahme ihrer Partikelgehalte von der Beltsee bis in die Bottensee festzustellen. Der entsprechende Ausschnitt in Abb.37 umfaßt die Proben 20-23 und 26-30 (abweichende Cu- und Ni-Gehalte in Probe 19 ausgenommen, s.o.). Parallel dazu nimmt der Salzgehalt ab (Abb.7). Aus Daten von einem Schnitt durch die gesamte Ostsee wurde für gelöstes Cd, Cu und Ni ein überwiegend konservatives Verhalten im Oberflächenwasser abgeleitet (Kremling & Petersen, 1984). Die Daten der vorliegenden Untersuchung zeigen, daß die Partikelgehalte dieser SE ebenfalls konservativ geprägt sind, da für sie signifikante Korrelationen mit dem Salzgehalt bestehen (Abb.38). Demnach sind die gelösten Konzentrationen und die partikulären Gehalte von Cd, Cu, Ni und wahrscheinlich auch Zn einander in der Ostsee proportional.



**Abb.38:** SPM-Gehalte vs. Salzgehalt für vier SE. Salzgehalt in psu. Korrelationen mit dem Salzgehalt [psu]: Cd:  $r = -0.91$ , Cu:  $r = -0.83$ , Ni:  $r = -0.88$ , Zn:  $r = -0.94$ .

## Vergleich zwischen Nordsee und Ostsee

Vergleicht man die mittleren SE-Gehalte von Nord- und Beltsee mit denen aus der Ostsee (s.Abb.37), so ergeben sich für Al, Be, Co, Cr, Sc und Ti nur geringe Unterschiede ( $\pm 20\%$ ). (Die Probe aus dem Großen Belt wurde nicht mitberücksichtigt, da sie keiner der beiden Regionen eindeutig zuzuordnen ist und mit ihren hohen Gehalten die Mittelwertbildung verfälschen würde.) Da diese SE überwiegend kontinentale Quellen besitzen, kann qualitativ auf durchschnittlich ähnliche Anteile lithogenen Materials in den Nord- und Ostseeproben geschlossen werden (s.auch 7.2).

Die Gehalte von Cd, Cu, Fe, Ni, P, Mn und Zn sind in den Ostseeproben um Faktor 1.5-4 größer als im Nordsee-SPM. Dies steht im Einklang mit den höheren gelösten Konzentrationen dieser SE in der Ostsee (Brüggemann, 1988; Ingri et al., 1991; Kremling & Petersen, 1984) und den oben beschriebenen Relationen einiger SE mit dem Salzgehalt.

Demgegenüber sind in den Nordseeproben die Gehalte von Ca und Sr deutlich größer (Faktor 3.5 bzw. 14), und bei Ba, Mg und V leicht erhöht relativ zur Ostsee (Faktor 1.4-1.7). Bei Ba sind die in der Nordsee erhöhten Gehalte unerwartet, da in der Ostsee Ba-reiche Partikel häufig sind (Bernard et al., 1989). Bei Ca und Sr als gelösten Hauptbestandteilen von Meerwasser wird die regionale Veränderung der Gehalte durch den Einfluß des salzreicheren Nordseewassers verursacht. Parallel dazu steigen auch die SPM-Gehalte von Ca und Sr in der Nordsee an (Abb.37). Im Fall von Mg wird dieser Effekt durch die relativ großen, terrigenen Mg-Anteile im Ostsee-SPM teilweise maskiert (s.o.), so daß die Gehaltunterschiede zwischen den beiden Regionen für Mg kleiner sind als bei Ca und Sr. Die auf ozeanische Salzgehalte normierten Oberflächen-Konzentrationen zeigen Defizite von gelöstem V in der Ostsee an ( $\approx 60\%$ ), was einer intensiven Bildung von partikulärem V zugeschrieben wird (Prange & Kremling, 1985). Beim Übergang in die Nordsee trifft das V-arme Ostseewasser auf vergleichsweise hohe gelöste V-Konzentrationen (, wozu auch anthropogene V-Einträge aus der off-shore Ölförderung beitragen können; vgl. Salomons et al., 1988). Da V als partikelreaktives Element gilt (Jaendel et al., 1987), sind die höheren V-Gehalte im Nordsee-SPM wahrscheinlich auf Scavenging zurückzuführen. Dies steht im Einklang mit Literaturdaten; der hier beobachtete Gradient der V-Gehalte (vom Skagerrak in Richtung zentrale Nordsee zunehmend; Abb.37) stimmt qualitativ und quantitativ mit Winterwerten von Kersten et al.(1988) überein.

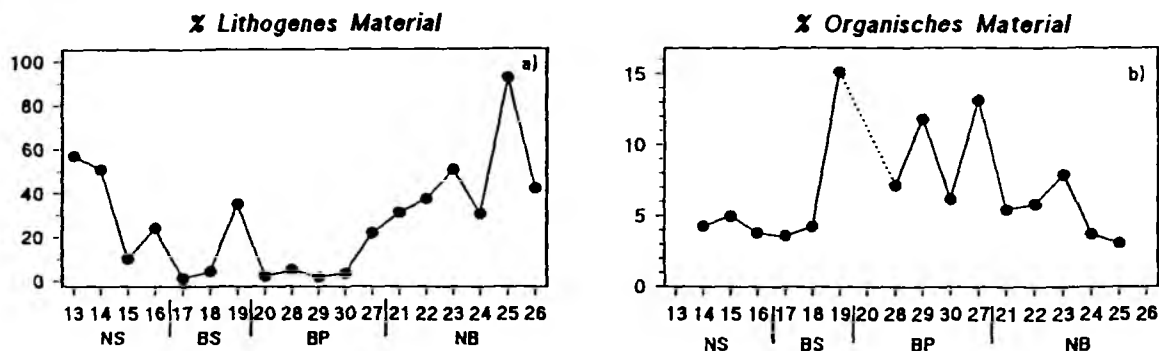
## Nord- und Ostsee im Vergleich mit dem Atlantik

Ein größerskaliger Vergleich kann zwischen den SPM-Gehalten aus dem Atlantik (s.6.2) und den Nord- und Ostseewerten durchgeführt werden. Hierzu wurden die mittleren Gehalte des gesamten Oberflächenschnittes durch Nord- und Ostsee herangezogen. Dieser Vergleich kann nur qualitativer Natur sein, da die zugrundeliegenden Proben zu unterschiedlichen Jahreszeiten gewonnen wurden (s.Kap.2). Im atlantischen SPM ist mehr Ca, Cd, Mg, P und Sr enthalten als in den Proben aus den Randmeeren. Bei Ca, Mg und Sr zeigt sich, wie schon zuvor, der Einfluß der salzreichen Matrix, aus der die im Atlantik untersuchten Partikel angereichert wurden. Da der Atlantikschnitt während der produktiven Jahreszeit durchgeführt wurde, kann die biologisch bedingte Fixierung von Cd und P die vergleichsweise höheren Gehalte dieser beiden SE erklären. Im Gegensatz dazu sind die SPM-Gehalte von Al, Co, Cr, Fe, Mn Ti und V im offenen Ozean um bis zu zwei Größenordnungen geringer als in Nord- und Ostsee. Dies dürfte vor allem in der Verfügbarkeit der genannten SE begründet sein, hauptsächlich aufgrund der niedrigeren SE-Konzentrationen in Lösung (s.o.), aber auch in der geringeren Zufuhr dieser SE in den offenen NO-Atlantik (vgl. Broecker & Peng, 1982; Duce et al., 1991; Yeats, 1988). Die relativ hohe Zufuhr von überwiegend lithogenem Material in Nord- und Ostsee scheint bei Ba, Cu, Ni und Zn durch die

biologische Aktivität im NO-Atlantik rein zahlenmäßig gerade kompensiert zu werden, da sich keine signifikanten Gehaltsunterschiede ergeben.

## 7.2 Hauptkomponenten des SPM

Die Anteile der organischen Fraktionen in den SPM-Proben wurden abgeschätzt wie im Zusammenhang mit den Fallendaten beschrieben. Für die lithogenen Komponenten wurden hier Al herangezogen (Taylor, 1964), da die Ti-Gehalte in zwei Proben möglicherweise anthropogen beeinflusst waren (s.o.). Die hier vorgestellten, terrigenen Fraktionen können jedoch nur Näherungswerte sein. Die lithogenen Anteile am Oberflächen-SPM von Nord- und Ostsee sind 10-100mal größer in den Atlantikproben, was natürlich auf die wesentlich stärkere Zufuhr von kontinentalem Material in die beiden Randmeere zurückzuführen ist. Die Proben aus der Deutschen Bucht, von der Doggerbank (Proben 13, 14, 19) und aus dem Großen Belt weisen erhöhte lithogene Anteile auf, ebenso die Proben aus der nördlichen Ostsee (Abb. 39a). Dies stimmt mit den zuvor abgeleiteten Ergebnissen überein. Ein Maximum ist für Probe 25 zu beobachten; das Oberflächen-SPM vor der Nawa-Mündung besteht fast ausschließlich aus terrigenem Material. Demgegenüber sind die terrigenen Anteile in der zentralen Ostsee relativ niedrig (2-5%).



**Abb.39:** Lithogene und organische SPM-Anteile (in Prozent). Für die Proben 13, 19 und 26 liegen keine POC-Daten vor.

Die geschätzten organischen Anteile des SPM sind mit  $\approx 4\text{-}5\%$  in der Nordsee (einschl. Kattegat) durchschnittlich kleiner als in der Ostsee (Abb.39b). Für die Nordsee besteht Übereinstimmung mit Winterwerten von Nolting & Eisma (1988). Innerhalb der Ostsee scheinen die OM-Anteile von der zentralen Ostsee in Richtung Norden tendentiell abzunehmen (Abb.39b). Die geschätzten Carbonatfraktionen im Oberflächen-SPM (ohne Abb.) betragen 14-26% für die Proben aus den salzreicheren Gewässern von Nord- und Beltsee (Proben 13-17), in den anderen Proben liegen diese Werte unterhalb von 10%.

Nur für das Mündungsgebiet der Nawa (Probe 25) ergibt die Summe der geschätzten Hauptkomponenten etwa 100%. In allen anderen Fällen bestehen Defizite von bis zu 50%, die berechneten Differenzen (zu 100%) sind dabei für die Ostsee größer als für das übrige Untersuchungsgebiet. Daraus wird gefolgert, daß die hier verwendete Methode zur Abschätzung der Hauptkomponenten insbes. für die Ostsee nicht angemessen ist. In der Ostsee können sich auch andere als die hier berücksichtigten Partikelklassen bilden, über deren Anzahl in der Literatur widersprüchliche Angaben existieren. So wurden neben lithogenem und organischem Material verschiedene Partikelklassen anhand erhöhter

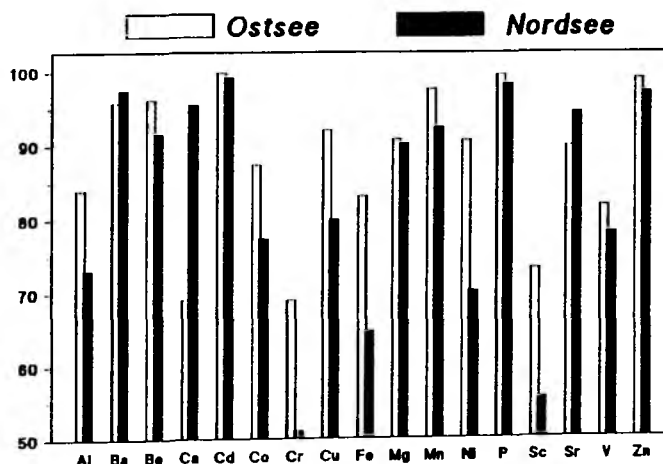


Gehalte bestimmter SE vorgeschlagen. Dies sind u.a. Mn-reiche Partikel, (Ca-) Carbonate wechselnder Zusammensetzung, Ba- und S-angereicherte Partikel bzw. Barytminerale oder Fe-haltige partikuläre Phasen (Bernard et al., 1989; Boström et al., 1988; Brüggemann, 1988; Brüggemann et al., 1992; Ingri et al., 1991). Diese authigenen Bestandteile des SPM wurden z.T. durch verschiedene Minerale charakterisiert, es wurden carbonatische und oxidische, aber auch sulfidische Verbindungen und Sulfate genannt (ibid.). Über die chemische Zusammensetzung dieser überwiegend abiogenen Partikel ist also allenfalls Qualitatives bekannt, zur Stöchiometrie lassen sich bislang keine ausreichenden Aussagen treffen. Hinzu kommt, daß die SE sicherlich nicht in nur einer der genannten authigenen Phasen vorkommen, so daß die totalen SPM-Gehalte von z.B. Fe, Mn oder Ba deshalb auch nicht als Indikatoren für diese Partikel eingesetzt werden können. Von derartigen Effekten können auch Al oder Ti betroffen sein (vgl. Ingri et al., 1991; Kremling & Petersen, 1984). Eine Konsequenz aus dieser Betrachtung betrifft die im folgenden Abschnitt behandelten Anreicherungsfaktoren.

### 7.3 Nicht-terrigen SE-Anteile im SPM

Durch Abschätzung von Anreicherungs-Faktoren im Ostsee-SPM kann nicht ermittelt werden, wie groß die Anreicherung der SE in biogenem Material ist. Im Gegensatz zum offenen Atlantik (s.o.) besteht ein Teil des SPM in der Ostsee aus authigenem Material, das nicht durch biologische Prozesse gebildet wird (s. vorheriger Abschnitt). Ein Vergleich der elementspezifischen Anreicherungen zwischen Nord- und Ostsee und dem Atlantik ist deshalb nicht sinnvoll.

Die Anreicherungsfaktoren für den hier behandelten Datensatz liefern die überschüssigen SE-Mengen, die an/in das authigene Material gebunden sind. Für die untersuchten SE läßt sich daraus errechnen, wie sie über die terrigene bzw. die authigene Komponente der SPM verteilt sind. Diese Berechnungen wurden für Nordsee und Ostsee getrennt durchgeführt (formale Verteilung von SE über eine terrigene Fraktion, s.7.2, und eine authigene Komponente); die prozentualen Beiträge der authigenen Fraktion zu den Gesamtgehalten der SE im SPM zeigt Abb.40.



**Abb.40:** Beiträge der authigenen SPM-Anteile zu den Gesamt-SE-Gehalten in Nord- und Ostsee. Durchschnittswerte für beide Gebiete. (Beachte, daß die Ordinate nur den Bereich 50-100% umfaßt.)

Die authigene SPM-Fraktion beinhaltet bei allen untersuchten SE 50% oder mehr der in den Proben enthaltenen SE-Mengen (Abb.40). Die kleineren absoluten Werte lassen die durch terrigenes Material stärker beeinflussten SE erkennen (Al, Co, Cr, Fe, Ni, Sc, V). Geringer kontinentaler Einfluß ist für die Gehalte von Ba, Cd, Mn, P, Sr und Zn feststellbar. Auch Be fällt in diese Gruppe, die Ursache für dieses Verhalten ist unbekannt.

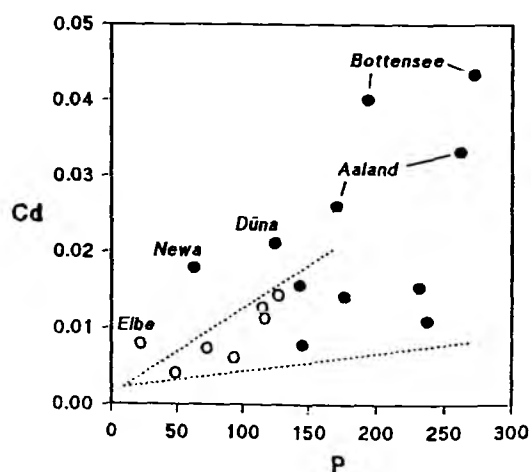
Nur für Ca ist die Bedeutung der nicht-terrigenen SPM-Anteile in der Nordsee größer als in der Ostsee (95% bzw. 70%; Abb.40); dies kann der biologischen Bildung von Kalkschalen zugeschrieben werden. Bei Al, Cr, Cu, Fe, Ni, und Sc nimmt der Einfluß kontinentalen Materials in der Nordsee zu (kleinere authigene Element-Anteile in der Nordsee). Daraus wird gefolgert, daß der Resuspensionsanteil in den Nordsee-Proben vergleichsweise hoch war, was mit den weiter oben beschriebenen Ergebnissen übereinstimmt. Bei den übrigen SE (Ba, Be, Cd, Mg, Mn, P, Sr, V und Zn) kommt den authigenen SPM-Fraktion in etwa gleichgroße Bedeutung in Nord- bzw. Ostsee zu. Vermutlich sind die in den authigenen Substanzen der Ostsee enthaltenen Mengen dieser SE ähnlich groß wie die durch biologische Aktivität im SPM fixierten SE-Mengen in der Nordsee.

#### 7.4 Cd und P im Oberflächenwasser

Diese beiden Elemente zeigen in Nord- bzw. Ostsee ein unterschiedliches Verhalten. Während in den Nordseeproben ihre Gehalte positiv korreliert sind (vgl.3.2), findet sich in den Ostseedaten kein Zusammenhang zwischen ihren Partikelgehalten (Abb.41).

Die Nordseewerte ergeben für die Cd/P-Relation eine Steigung von  $97.7 \pm 0.4 \text{ pmol}/\mu\text{mol}$  mit verschwindendem Achsenabschnitt ( $0.0009 \mu\text{mol/g}$ ). Diese geringe Steigung dürfte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Die Proben stammen aus dem Winter, so daß keine verstärkte, biologisch induzierte Cd-Fixierung im SPM zu erwarten ist. Da gleichzeitig über die angrenzenden Flüsse erhöhte P-Konzentrationen in die Nordsee eingetragen werden, von denen ein Teil sich sicherlich auch im partikulären Material niederschlägt, kann dies zu einer Erniedrigung der partikulären Cd/P-Steigung führen. Die inverse Beziehung der Cd- und P-Gehalte im Nordsee-SPM zu denen der terrigenen SE (s.3.2) könnte auf verschiedenartige Quellen hindeuten. Cd und P dürften überwiegend in gelöster Form in die Nordsee gelangen, die terrigenen SE jedoch in partikulärer Form.

**Abb.41: Cd- und P-Gehalte im Oberflächen-SPM in Nord- und Ostsee [ $\mu\text{mol/g}$ ].** Offene Symbole stehen für Daten aus Nord- und Beltsee (Proben 13-19), geschlossene Symbole für Ostseeproben (20-30). Zu den Linien s.Text.

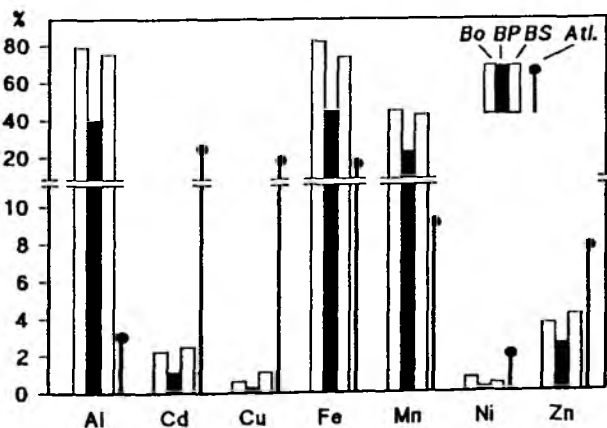


Für die Ostseedaten ist eine breite Streuung in der Cd/P-Grafik festzustellen (Abb.41). Proben mit (relativ zu P) höheren Cd-Gehalten lassen sich Regionen zuordnen, die eine große Frischwasserzufuhr erfahren bzw. niedrige Salzgehalte aufweisen (Proben 21-23, 25, 27); diese Proben sind von den übrigen

leicht zu unterscheiden, wie die Linien in der Grafik es andeuten (möglicherweise mit Ausnahme der Ålandsee; Abb.41). Dies kann einfach die Folge der mit abnehmendem Salzgehalt steigenden Cd-Konzentrationen sein (s.o.) und so die natürliche Cd-Verteilung in Lösung widerspiegeln. Möglicherweise sind die relativ zu P höheren Cd-Gehalte im SPM aber auch eine Folge anthropogener Cd-Einträge. In der nördlichen Ostsee, namentlich an den Küsten der Bottensee, finden sich zahlreiche Papiermühlen und Stahlwerke, die Schadstoffe in die Ostsee emittieren; insbes. Cd aus industriellen Quellen gelangt in großen Mengen in die Ostsee (Ferm, 1991). Mit einer Darstellung wie in Abb.41 wird der Versuch unternommen, bestimmte Regionen von Nord- und Ostsee voneinander abzugrenzen. Anthropogene Signale können auf diese Weise jedoch nicht zweifelsfrei belegt werden, da auch P in größeren Mengen in die Ostsee eingeleitet wird (ibid.).

### 7.5 Phasenverteilung von SE in der Ostsee

Die Verteilung von SE zwischen Partikeln und Lösung wird hier nur für die Ostsee betrachtet, da aus der Nordsee nur vier SPM-Proben vorliegen. Dies ist eine zu geringe Anzahl, mit der den variablen Bedingungen in der Nordsee nicht Rechnung getragen werden kann. Die zur Abschätzung der Phasenverteilung erforderlichen Daten zu gelösten SE stammen aus Kremling & Petersen (1984). Diese Arbeit wurde aus einer Reihe von Publikationen ausgewählt, weil sie einen quasi-synoptischen Oberflächenschnitt durch die gesamte Ostsee beschreibt; zudem ist die räumliche Auflösung im Gegensatz zu vielen anderen Untersuchungen hoch. Es werden drei Regionen der Ostsee unterschieden: die Bottensee (Proben 21-23), die zentrale Ostsee (Proben 27-30) und die Beltsee (Proben 17-20).



**Abb.42:** SPM-Anteile an den SE-Inventaren in Prozent. Breite Balken für Bottensee (Bo), zentr.Ostsee (BP) und Beltsee (BS). Atlantikwerte zum Vergleich (schmale Balken jew. rechts). Beachte die verschiedenen Ordinaten-skalen.

Die partikulären Anteile an den Oberflächeninventaren zeigen systematische Veränderungen zwischen den drei Teilregionen der Ostsee, die für alle hier behandelten SE einheitlich sind. Im Vergleich zur Bottensee und zur Beltsee sind die partikulären Anteile bei Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni und Zn in der zentralen Ostsee kleiner (Abb.42). In der Beltsee ist dies wahrscheinlich auf die höheren Resuspensions-Anteile im SPM zurückzuführen. Die relativ zur zentralen Ostsee größeren partikulären Beiträge zu den SE-Inventaren in der Bottensee waren jedoch nicht von vornherein zu erwarten, da dort, bei geringen Salzgehalten, vergleichsweise hohe Konzentrationen einiger SE vorliegen (s.o.). Die hier vorgestellten Daten zeigen, daß der Einfluß höherer gelöster Konzentrationen durch die vermehrten Einträge terrigenen Materials überkompensiert wird. Die zentrale Ostsee ist ein Hauptsedimentationsbecken dieses Meeresgebietes, zudem ist die direkte Schwebstoffzufuhr in diese Region geringer als in den

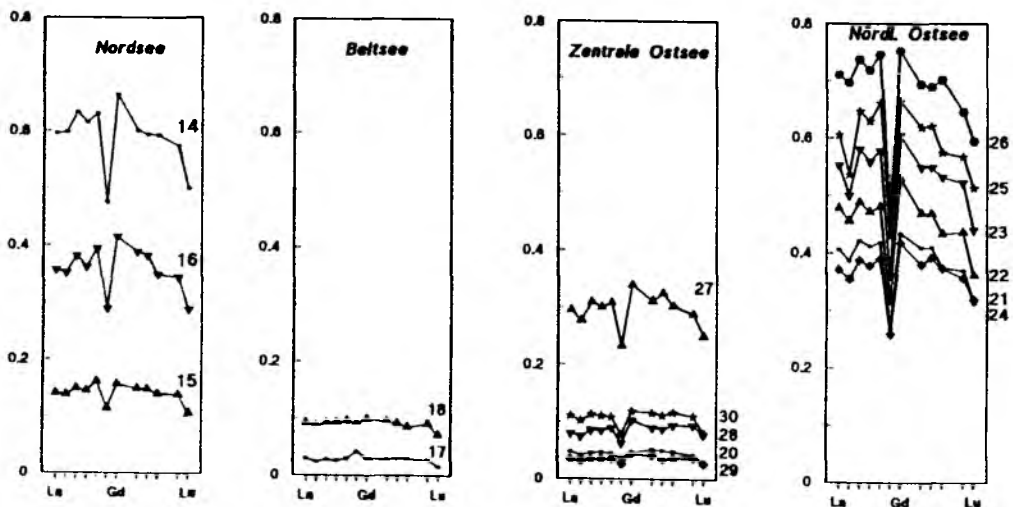
Randzonen der Ostsee; dies kann die kleineren partikulären Anteile der Oberflächeninventare erklären.

Auch zwischen den einzelnen SE bestehen deutliche Unterschiede (Abb.42). Die Al- und Fe-Inventare im Oberflächenwasser der Ostsee werden durch partikuläres Material dominiert (mittlere Anteil 67% bzw. 68%). Bei Mn ist das Verhältnis zwischen Partikel und Lösung etwa umgekehrt (durchschnittlich 37% Mn partikulär). In der Ostsee ist die Bedeutung der Partikel für die anderen vier SE recht gering (<5%; Cd, Cu, Ni, Zn).

Der folgende Vergleich soll nur die größenordnungsmäßigen Unterschiede zwischen Ostsee und Atlantik aufzeigen (zu den Atlantikdaten s.6.5). Weitergehende Schlüsse können jedoch nicht gezogen werden, da die SPM-Proben zu verschiedenen Jahreszeiten genommen wurden (s.Kap.2). Demnach sind die partikulären Anteile von Fe und Mn im Atlantik etwa um Faktor 4 kleiner als in der Ostsee (Abb.42). Noch deutlichere Differenzen ergeben sich für Al. Die partikuläre Al-Fraktion steuert im Atlantik zwischen 0.1 und 3% zum Oberflächeninventar bei. (Für die gelösten Al-Konzentrationen wurden unterschiedliche Werte berichtet; Helmers, 1991; Kremling, 1985.) Im Vergleich mit dem mittleren, partikulären Anteil in Ostseewasser ergibt dies Unterschiede von Faktor  $\approx 22$ -670. Die anderen vier hier vorgestellten SE verhalten sich invers zu Al, Fe und Mn. Die partikulären Anteile von Cd, Cu, Ni und Zn sind im Atlantik größer als in der Ostsee (gerundete Faktoren 14, 25, 4 bzw. 2). Demzufolge ist die biologisch induzierte Aufnahme dieser SE im Atlantik effektiver (bezogen auf die insgesamt verfügbaren SE-Mengen je Volumeneinheit Meerwasser) als die abiogen dominierte Partikelbildung in der winterlichen Ostsee.

## 7.6 REE-Gehalte im Oberflächen-SPM von Nord- und Ostsee

Die ersten Daten zur regionalen Verteilung partikulärer REE in Nord- und Ostsee zeigen für die Gehalte (Tab.10) deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Regionen. In Abb.37 sind nur die La-Gehalte dargestellt. Für die übrigen 13 REE ergibt sich ein nahezu identisches Verteilungsmuster, da die REE-Gehalte untereinander sehr gut korreliert sind (alle 91 Korrelationskoeffizienten  $\geq 0.999$ ; Proben 13 und 19 nicht untersucht). Die REE-Gehalte covariieren mit denen der terrigenen SE, entsprechend finden sich höhere Gehalte in der südlichen Nordsee sowie in der nördlichen Ostsee (Abb.37). Die durchschnittlichen REE-Gehalte in den Teilregionen nehmen in der Reihenfolge NB > NS > BP  $\approx$  BS ab (vgl.



**Abb.43: REE-Gehalte im Oberflächen-SPM aus Nord- und Ostsee** (normalisiert auf SCo-1). Die Zahlen bezeichnen die SPM-Proben (vgl.Abb.6). Proben 13 und 19 nicht untersucht.

Abb.44). Die Gehalte von La, Ce, Sm und Eu in den hier untersuchten Proben stimmen gut mit SPM-Daten aus der niederländischen Wattensee überein (J.C.Duinker, pers.Mitt. 1993). Im Vergleich mit den Atlantik-Proben sind die SPM-Gehalte der REE in der Ostsee 14-49mal größer.

Innerhalb der Teilregionen bestehen unterschiedliche Variabilitäten für die REE-Gehalte der einzelnen Proben. In der nördlichen Ostsee überdecken die normalisierten Gehalte einen Bereich von  $\approx 0.35$ -0.75 (Abb.43; Eu ausgenommen, s.u.), was durch die unterschiedlichen terrigenen Anteile im SPM verursacht wird. In der Nordsee sind die Differenzen zwischen den Proben noch ausgeprägter. Dabei sind die REE-Gehalte im westlichen Skagerrak (Probe 15, Abb.43) vergleichsweise klein. Hierin kommt der relativ zu den anderen Proben stärkste ozeanische Einfluß zum Ausdruck, da diese Probe mit dem höchsten Salzgehalt und gleichzeitig mit einem kleinen terrigenen SPM-Anteil assoziiert ist (Tab.8, Abb.39). Demgegenüber weisen die Proben von der Doggerbank (Resuspension, s.o.) und aus dem zentralen Skagerrak (14, 16; Abb.43) entsprechend der größeren terrigenen Fraktionen auch höhere REE-Gehalte auf. In der zentralen Ostsee liegen die REE-Gehalte von vier Proben aus der offenen Ostsee (vgl.Abb.6) dicht beieinander, nahe der Dünamündung steigen die SPM-Gehalte der REE etwa um Faktor 3 an (Abb.43).

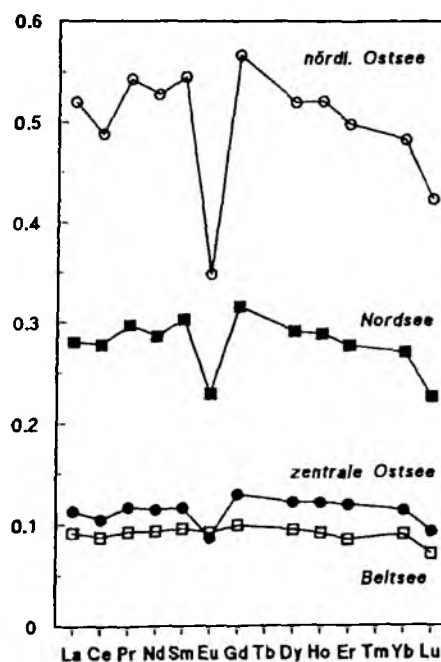


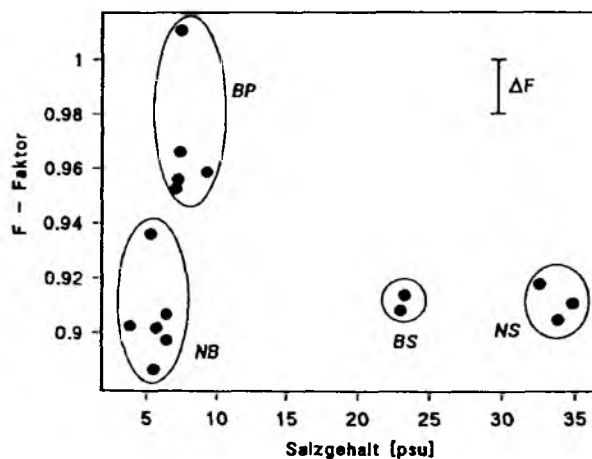
Abb.44: Mittlere REE-Gehalte in den Teilregionen von Nord- und Ostsee (normalisiert auf SCo-1).

## 7.7 Fraktionierungen der REE in Nord- und Ostsee

In den meisten SPM-Proben zeigen die partikulären REE eine leichte Anreicherung der mittelschweren Elemente, was sich im konvexen, nach oben gewölbten Verlauf der REE-Spektren äußert (Abb.43). Außerdem ist für die HREE allgemein eine Abreicherung gegenüber den LREE festzustellen; dies ist in den Proben aus der nördlichen Ostsee und aus der Nordsee deutlich zu erkennen (Abb.44). Die Fraktionierung innerhalb der homologen Reihe wird hier über den F-Faktor geschätzt, d.h. das Verhältnis der mittleren, normalisierten Gehalte der LREE bzw. HREE zueinander (bei den LREE ohne Ce und Eu, s.u., vgl.6.10). Anhand des F-Faktors ist zu erkennen, daß auch die Proben aus der Beltsee leichte HREE-Abreicherungen aufweisen (Abb.45). Die partikulären HREE-Abreicherungen in diesen Gebieten sind betragsmäßig klein ( $F \approx 0.9$ ); sie bilden gemäß der Ausführungen in Kap.6.10 einen starken Kontrast zu

den Atlantikproben, in denen die HREE gegenüber den LREE deutlich angereichert sind ( $F \approx 1.6-2.6$ ). Die in ihren Beträgen kleinen HREE-Abreicherungen im Oberflächen-SPM der drei Gebiete (NS, BS, NB; Abb.45) werden hauptsächlich durch die Zusammensetzung der partikulären REE-Quellen im Einzugsbereich der Ostsee bestimmt. Allerdings hat auch der konvexe Verlauf der REE-Spektren einen Einfluß auf den Betrag von F. Obwohl für die genannten Regionen in den REE-Spektren ein Abfall der Gehalte von Tb-Lu festzustellen ist (was *per se* auf eine deutliche Abreicherung der HREE schließen läßt), wird dieser Effekt zahlenmäßig vom konvexen Kurvenverlauf teilweise kompensiert (Abb.43). Entsprechendes gilt für die  $(\text{Lu/La})_n$ -Verhältnisse, die sowohl regional als auch betragsmäßig ähnliche Ergebnisse liefern wie die F-Werte.

Die Gehaltsunterschiede zwischen den partikulären REE im Atlantik und den hier vorstellten Daten reflektieren die unterschiedlichen REE-Fraktionierungen in den beiden Meeresgebieten. Die LREE-Gehalte im SPM aus Nord- und Ostsee sind durchschnittlich 49-34mal (La-Gd, ohne Ce und Eu) höher als im Atlantik. Im Vergleich sind die HREE-Gehalte nur um Faktor 28-14 größer, da die LREE leichter dem Scavenging unterliegen (vgl.6.7).



**Abb.45:** Partikuläre REE-Fraktionierung als Funktion des Salzgehaltes in SPM aus Nord- und Ostsee. Zum F-Faktor s.Text. Fehlerbalken entspr.  $1\sigma$  des F-Faktors.

Die SPM-Proben aus der Ostsee, und hier besonders aus dem nördlichen Teil, repräsentieren die starken Einträge kontinentalen Materials. Da die fast ausschließlich lithogenen REE (zu anthropogenen REE-Quellen vgl. Olmez et al., 1991) dem Meer durch Flüsse überwiegend in partikulärer Form zugeführt werden (s.o.; Elderfield et al., 1990), kann die relative REE-Zusammensetzung der SPM-Proben zur Charakterisierung des partikulären Inputs in diesen Teil des Ozeans verwendet werden. Die in den konvexen REE-Spektren beobachteten, relativen REE-Fraktionierungen stimmen mit Daten aus anderen Gebieten qualitativ überein (Elderfield et al., 1990). Die partikuläre REE-Fraktionierung im Nordsee-SPM ist der in der nördlichen Ostsee sehr ähnlich (Abb.45). Daraus wird gefolgert, daß die zuvor vorgeschlagene 'end member'-Komposition auch für die Nordsee zutreffen kann. Für ein vergleichsweise großes Meeresgebiet besteht demnach eine sehr ähnliche, relative REE-Zusammensetzung der mit Flüssen eingetragenen Schwebstofffrachten.

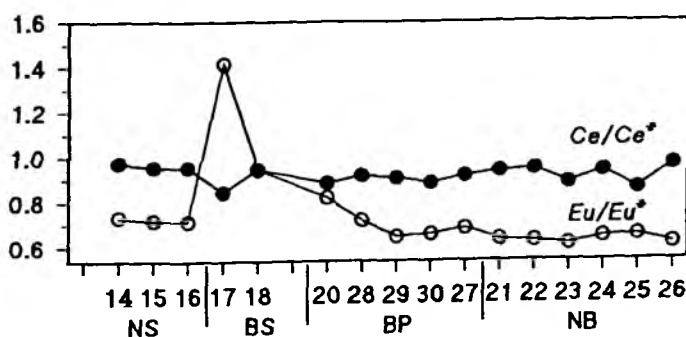
Die in Nord- und Ostsee mündenden Flüsse entwässern jedoch geologisch unterschiedliche Gebiete, die z.T. unterschiedliche REE-Zusammensetzungen der Gesteine besitzen (C.D.Garbe-Schönberg, pers. Mitt. 1992). Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen: Möglicherweise üben Flüsse einen nivellierenden Einfluß auf die partikulären REE-Fraktionierungen aus; weitergehende Aussagen über Verwitterungsprozesse und die REE-Zusammensetzungen der ursprünglichen, mineralischen REE-Quellen anhand von küstennahen SPM-Proben lassen sich jedoch wahrscheinlich nicht treffen. Zweitens lassen sich aus Daten zum kontinentalen Eintrag von partikulären REE nur sehr begrenzt (wenn überhaupt) Schlüsse auf die

Zusammensetzung der gelösten REE-Anteile in den Flußwässern ziehen. Die ozeanischen Budgets der REE werden jedoch wesentlich von ihren im Frischwasser gelösten Anteilen bestimmt, da der überwiegende Teil der partikulären REE aus den Flüssen im küstennahen Bereich *via* Sedimentation entfernt wird (z.B. Elderfield et al., 1990).

Betrachtet man die REE-Zusammensetzung der Partikel aus der nördlichen Ostsee als Anfangsglied für den partikulären Eintrag über Flüsse, so wird diese Komponente durch einen mittleren F-Faktor von  $\approx 0.91$  charakterisiert (Abb.45). Im Vergleich mit den etwas höheren F-Werten in der zentralen Ostsee ist erkennbar, daß die relative LREE-Anreicherung im partikulären Material (absolut steigender F-Faktor) bereits in der Ostsee beginnt. Diese dürfte aus dem Reservoir der gelösten REE gespeist werden, da die partikulären REE im allgemeinen nur schlecht löslich sind.

### 7.8 Ce- und Eu-Anomalien im Oberflächen-SPM

An allen untersuchten SPM-Proben aus Nord- und Ostsee sind geringe Ce-Anomalien festzustellen (Abb.46). Dabei treten insgesamt nur kleine regionale Schwankungen auf, die Ce-Anomalie beträgt im Mittel  $0.92 \pm 0.04$  für alle Proben. Eine kleine Abweichung wird für Probe 17 im Kattegat beobachtet ( $Ce/Ce^* = 0.84$ ). Für Ce ist nur die bevorzugte Aufnahme in/an Partikel bekannt, nicht jedoch das Gegenteil. Daraus wird abgeleitet, daß das der Ostsee zugeführte (terrigenes) Material mindestens eine so große Ce-Anomalie aufweisen muß wie die SPM-Proben. Da auch in der Ostsee REE-Scavenging stattfindet (s.o.), ist für die gelösten REE zu erwarten, daß sie eine absolut kleinere Ce-Anomalie aufweisen als das SPM (hier 0.92). Die Konzentrationen der gelösten LREE in der westlichen Ostsee bestätigen diese Erwartung ( $Ce/Ce^* \approx 0.5$ ; nach Bruhn, 1992). Da es sich hierbei allerdings nur um Messungen aus einer Teilregion der Ostsee handelt, sind weitere Untersuchungen zu gelösten REE in den anderen Ostseeregionen erforderlich.



**Abb.46:** Ce- und Eu-Anomalien im Oberflächen-SPM von Nord- und Ostsee. Proben 13 und 19 nicht untersucht.

Auch Eu kann infolge seiner Redoxeeigenschaften Anomalien aufweisen, wobei im Unterschied zu Ce zweiwertiges Eu beteiligt ist. Im Meerwasser herrschen jedoch normalerweise nicht die zur Reduktion erforderlichen Bedingungen (Brookins, 1989; Wood, 1990). Eu-Anomalien sind deshalb ein potentieller Tracer für Partikelquellen, da die bisher bekannten kontinentalen Eu-Anomalien mit Partikeln assoziiert wurden (vgl. Elderfield et al., 1990). Weiterhin wurden positive Eu-Anomalien in hydrothermalen Lösungen im SO-Pazifik gefunden (Olivarez & Owen, 1991).

In den REE-Spektren sind mit einer Ausnahme bei allen Proben negative Eu-Anomalien zu beobachten (Abb.46). Nur eine Probe aus dem Kattegat (17) weist eine positive Eu-Anomalie auf. Die terrigenen Einträge in Nord- und Ostsee sind demnach durch eine deutliche, negative Eu-Anomalie ausgezeichnet.

Analog zu Ce kann die Eu-Anomalie berechnet werden (s.6.9), die Bezugselemente sind hier Sm und Gd. Die durchschnittliche Eu-Anomalie in den Proben beträgt  $0.74 \pm 0.2$ . Da es sich um ein leicht zu detektierendes Signal handelt, könnte die Eu-Anomalie auch als Tracer für den Schwebstoff-Transport in Richtung des offenen Ozeans eingesetzt werden.

Die Probe mit einer positiven Eu-Anomalie ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.4$ ) zeigt gleichzeitig eine etwas stärkere, negative Ce-Anomalie als die benachbarten Proben. Positive Eu-Anomalien sind typisch für bestimmte Gesteinsarten, wie z.B. Feldspäte (Henderson, 1984). Möglicherweise enthält diese Probe Anteile eines derartigen Minerals, dies könnte auch für die etwas weiter südlich gelegene Probe 18 zutreffen (Abb.46).

## 7.9 Phasenverteilung der REE in der Ostsee

Wie es bereits in Kap.6.10 für die Atlantikproben erläutert wurde, kann der Beitrag der partikelgebundenen REE zu ihren Oberflächeninventaren abgeschätzt werden, sofern die gelösten Konzentrationen bekannt sind. Für das Untersuchungsgebiet in der Nordsee existieren keine REE-Konzentrationen in Lösung, aus der westlichen Ostsee liegen bisher nur die Daten von Bruhn (1992) vor (La-Nd). Mit den partikulären REE-Gehalten aus dieser Region (Proben 18-20) ergeben sich partikuläre Anteile von 7.5% (La), 18.3% (Ce), 11.1% (Pr) und 11.3% (Nd). Im Vergleich mit den Atlantikdaten (partikuläre Anteile  $< 2\%$ ) zeigt sich, daß in der westlichen Ostsee die Partikel für die REE-Inventare im Oberflächenwasser eine wesentlich größere Rolle spielen. Die gegenüber seinen chemischen Nachbarn erhöhten partikulären Anteile von Ce sind konsistent mit den chemischen Eigenschaften dieses Elementes im Meerwasser. Bevorzugtes Scavenging scheint demnach auch in der Ostsee ein für die Ce-Verteilung wichtiger Prozeß zu sein. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da das REE-Scavenging und die relativen Fraktionierungen der REE untereinander stark vom Salzgehalt abhängen (Cantrell & Byrne, 1987). Betrachtet man die gelösten REE-Konzentrationen aus der westlichen Ostsee (Bruhn, 1992) näherungsweise als repräsentativ für die gesamte Ostsee (SPM-Proben 20-30), so lassen sich höhere partikuläre REE-Anteile abschätzen. Sie betragen 19% (La), 40% (Ce), 26% (Pr) und 27% (Nd). Diese geschätzten Werte sind nicht unrealistisch hoch, sie liegen in derselben Größenordnung wie z.B. bei Fe und Al (Abb.42).



## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit zur marinen Geochemie von Spurenelementen umfaßt eine experimentelle Neuentwicklung zur Gewinnung von Partikelproben aus Meerwasser und analytische Verbesserungen im Bereich der Probenaufschlüsse; es werden Daten aus drei verschiedenen Feldexperimenten vorgestellt und diskutiert. Mit diesen Untersuchungen können einige bislang bestehende Datenlücken zu Spurenelement-Kreisläufen im Meer geschlossen werden.

Die Ergebnisse lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

### Analytische und methodische Untersuchungen

- Zur kontaminationsarmen Anreicherung von suspendiertem Material wird eine modifizierte Hochleistungszentrifuge als integrativer Bestandteil eines Systems zur ungestörten Probennahme von Oberflächenwasser vorgestellt (Kieler Pump-System, KPS). Bezüglich ihrer Trennleistung ist die Zentrifuge der vielfach angewendeten  $0.4\mu\text{m}$  - Membranfiltration gleichwertig.
- Mit dem Pumpsystem ist es unter kontaminationsarmen Bedingungen möglich, vom fahrenden Schiff aus Proben für eine Reihe von Parametern simultan zu gewinnen, dies trifft insbes. auf SPM und gelöste Spurenelemente zu. Dabei können Partikelproben aus großen Probenvolumina angereichert werden (in dieser Arbeit bis zu  $\approx 10\text{ m}^3$ , theoretisch unbegrenzt). Dies ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber herkömmlichen Verfahren, die es erlaubt, eine Vielzahl von zu untersuchenden Parametern an nur einer Probe zu bestimmen.
- Das für die spektroskopische Bestimmung von Spurenelementen in Partikelproben erforderliche Aufschlußverfahren wurde im Hinblick auf die Zusammensetzung der zu analysierenden Proben optimiert (Matrixanpassung). Es wurden naßchemische Säureaufschlüsse unter Druck in Teflon-gefäßen durchgeführt. Die Wiederfindungen bei mitanalysierten Referenzmaterialien zeigen, daß dieses Verfahren quantitative Aufschlüsse geologischer und mariner Proben ermöglicht.
- In den Partikelproben wurden insgesamt 33 verschiedene Elemente analysiert. Dies sind Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, P, Si, Sr, Ti, V und Zn sowie die vierzehn stabilen Elemente der Seltenen Erden. Vergleichbare Studien mit einer ähnlich hohen Anzahl von Elementen waren für die untersuchten Gebiete bisher nicht bekannt. Die Gehalte der Seltenen Erden in marinem Schwebstoff werden hier erstmalig vorgestellt. Instrumentelle Verfahren waren die Atom-Absorptions- und Plasma-Emissions-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie für die Seltenen Erden.

### Untersuchungen im NO-Atlantik

- Zur Bestimmung von partikulären Spurenelement-Flüssen in der Nähe der ozeanischen Deckschicht wurde eine in 150m Tiefe frei driftende Sinkstoffalle im NO-Atlantik ausgebracht (14 Proben über Sammelzeit von insgesamt 77 Tagen). Die möglichen Beeinflussungen des Experimentes durch das Instrument werden diskutiert. Diffusive Verluste von zurückgelösten Spurenelementen aus den Fallenproben betragen maximal 10% und sind vernachlässigbar klein.

- Im NO-Atlantik wurde ein meridionaler Oberflächenschnitt entlang 20°W mit dem KPS durchgeführt, der elf SPM-Proben aus dem Gebiet zwischen den Azoren und Island ergab. Ein weiterer Schnitt wurde in Nord- und Ostsee durchgeführt, hier wurden 18 SPM-Proben gewonnen. Während beider Expeditionen wurden Proben für zusätzliche Parameter erhalten (Konzentration der SPM, Nährstoffe, Salzgehalt, teilw. gelöste Spurenelemente).
- Es wurden im Unterschied zu vielen anderen Studien auch die in den Fallengläsern gelösten Spurenelement-Fractionen untersucht, die durch den partiellen Abbau der gesammelten Partikel freigesetzt werden. Die Untersuchung zeigt, daß die zum Zeitpunkt der chemischen Analyse in Lösung befindlichen Spurenelement-Anteile eine große Bedeutung besitzen (mittlere Anteile in Lösung 1-97%). Große gelöste Anteile (> 70%) wiesen Ca, Cd, Mg und P auf, geringe Lösungstendenzen zeigten Co, Cr, Pb, Si, Ti und V (<8%). Es besteht deshalb Grund zu der Annahme, daß die bisher veröffentlichten Partikelflußdaten dieser relativ leicht löslichen Spurenelemente erheblich höher sind als berichtet.
- Die totalen Partikeltransporte von Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, P, Si, Ti, V und Zn in 150m Tiefe wiesen erhebliche zeitliche Variabilitäten auf Skalen von einigen Tagen auf. Für die meisten der untersuchten Spurenelemente bestehen signifikante, zeitliche Korrelationen zwischen ihren Partikelflüssen. Es wird die Dominanz von biogenem Material für Spurenelement-Transporte demonstriert. Die Flüsse von Ca und Mg sind weitgehend unabhängig vom Massenfluß. Im Vergleich mit Spurenelement-Flüssen in der Tiefsee ergibt sich ein konsistentes Bild bezüglich des ozeanischen Verhaltens der Spurenelemente.
- Da für Al eine nicht-terrigen Komponente im Partikelfluß nachgewiesen werden kann (22-30%), wurde Ti als Normalisierungselement zur Abschätzung der kontinentalen Quelle für die Spurenelement-Flüsse im Atlantik verwendet. Dieses Vorgehen wird begründet und diskutiert. Bezogen auf die mittlere Erdkrustezusammensetzung sind die meisten Spurenelemente infolge der biologischen Aktivität um bis zu fünf Größenordnungen angereichert (Ausnahmen bilden Fe und Al).
- Für die sinkenden Partikel wurden die Hauptkomponenten anhand der chemischen Daten abgeschätzt und diskutiert; es werden Modelle zur Abschätzung des Flusses von organischem Material über Spurenelement-Daten vorgestellt. So wird der Massenfluß in 150m Tiefe im NO-Atlantik von organischem Material (24-80%) und von biogenen Carbonaten (18-75%) bestimmt. Lithogenes Material und biogene Silikate (Opal) waren unbedeutend (Mittelwerte <0.3% bzw. <2.2%); ihre Flüsse waren an den von organischem Material gekoppelt. Die Hauptkomponentenzusammensetzung von SPM in der Oberfläche war der der Fallenproben ähnlich.
- Im Fluß von organischem Material in 150m Tiefe war wahrscheinlich zweimal ein drastischer Rückgang zu verzeichnen, wie aus Vergleichen mit anderen Quellen hervorgeht; mögliche Ursachen werden diskutiert.
- Zwischen den Transportraten von Spurenelementen und organischem Kohlenstoff in 150m Tiefe bestand insgesamt nur ein mäßig ausgeprägter Zusammenhang; eine in dieser Tiefe unerwartete Beobachtung. Im SPM an der Oberfläche bestanden noch weniger ausgeprägte Zusammenhänge zwischen den Gehalten von Spurenelementen und organischem Kohlenstoff als in den Fallenproben; diese Befunde werden verglichen und diskutiert. Demnach bildet sich die in der Tiefsee zu

beobachtende, signifikante Relation erst während des Absinkens von Partikeln durch den Abbau labilerer Komponenten und/oder durch Scavenging aus.

- Nur für die Flüsse Al, Fe und Mn existierten größere Beiträge aus kontinentalen Quellen (im Mittel 63%, 63%, 24%). Terrigenes Material steuerte nur kleine Beiträge zu den in den Überständen gelösten Spurenelement-Mengen bei (maximal  $\approx 20\%$ ), hierbei wurden deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Spurenelementen beobachtet. Die Löslichkeit von Ti aus terrigenen Partikel im Meerwasser wird zu  $\leq 1.8\%$  abgeschätzt.
- Die mit biogenem Material assoziierten Spurenelement-Flüsse waren ähnlich variabel wie die terrigenen Flüsse und ließen erkennen, daß unterschiedliche Arten der Bindung an oder in den Partikeln für die einzelnen Spurenelemente existieren; die meisten Spurenelemente konnten dabei anhand von Regressionsanalysen verschiedenen Gruppen zugeordnet werden.
- Für die phänomenologisch ähnlichen Elemente Cd und P wurde eine vorübergehende Entkopplung ihrer partikulären Vertikalflüsse beobachtet. Mögliche Ursachen für den kurzfristigen Cd-Mangel nahe der Meeresoberfläche werden diskutiert. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen des Oberflächenschnittes im NO-Atlantik wird eine These zum oberflächennahen Cd-Kreislauf vorgestellt. Es werden eine labile sowie eine mehr refraktorische Cd-Komponente in sinkenden Partikeln vorgeschlagen, dieses Szenario steht im Einklang mit eigenen SPM- und mit Literaturdaten.
- Die Spurenelement-Gehalte im SPM in der Oberfläche wiesen, in Übereinstimmung mit Literaturdaten aus anderen Gebieten, starke räumliche Schwankungen auf (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Ti, V und Zn). Dabei wurden ähnliche Interelement-Relationen beobachtet wie mit der driftenden Falle. Terrigen geprägte Träger scheinen ein Ort bevorzugten Sr-Scavengings zu sein.
- Der Vergleich der beiden Experimente im Atlantik zeigt, daß sich die Gehalte von Al, Cr, Mg, P und Ti in den obersten 150m der Wassersäule nicht wesentlich verändern. Zunahmen bei Ca, Cu, Fe und Zn sowie kleinere Cd-, Co-, Mn-, Ni- und V-Gehalte im Sinkstoff werden diskutiert; die Gehaltsveränderungen sind geochemisch konsistent. Gemeinsam mit den Daten zu elementspezifischen Anreicherungen gegenüber der Erdkruste können Ergebnisse zur Bildung der partikulären Spurenelemente nahe der Meeresoberfläche abgeleitet werden.
- Entlang des Oberflächenschnittes wurden die gelösten Konzentrationen von Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn sowie der Nährstoffe bestimmt. Cd und Ni zeigten überwiegend konservatives Verhalten, die gelösten Konzentrationen der anderen Spurenelemente waren variabel. Die Budgets dieser Spurenelemente werden im Oberflächenwasser wesentlich durch ihre partikulären Fraktionen mitgeprägt. Der Oberflächenschnitt ergab dabei für Cu und Ni partikulär gebundene Fraktionen von durchschnittlich  $\approx 5\%$ , bei Co, Fe, Mn, P und Zn 8-18% und bei Cd 25%.
- Die relativ zu P stärkere Anreicherung von Cd im SPM der Atlantik-Oberfläche zeigte sich auch gegenüber dem umgebenden Meerwasser, in der Deckschicht wird Cd etwa dreimal mehr an/in Partikel gebunden als P. Die Ergebnisse des Schnittes sind konsistent mit dem vorgeschlagenen Szenario zum oberflächennahen Cd-Kreislauf.

- Die Gehalte der Seltenen Erden im Oberflächen-SPM des offenen Ozeans sind sehr niedrig, sie nehmen innerhalb der homologen Reihe von 1.4 nmol/g bei La bis auf 30 pmol/g für Lu ab (Mittelwerte der Atlantikproben). Die Meridionalverteilungen der partikulären Seltenen Erden zeigten im Mittelteil niedrigere Werte als in den weiter nördlich bzw. südlich gelegenen Proben, was als Ausdruck regional unterschiedlicher, atmosphärischer Einträge interpretiert wird.
- Die zur Normalisierung der Gehalte der Seltenen Erden verfügbaren Datensätze werden diskutiert. Die auf die Referenz SCo-1 normalisierten Gehalte der Seltenen Erden zeigen eine deutliche Anreicherung der schweren Homologe. Das SPM der Oberfläche bildet *via* Scavenging die Verhältnisse der umgebenden Lösung ab. Hierzu addiert sich eine zusätzliche, biologisch induzierte Fraktionierung der Seltenen Erden zugunsten partikulär gebundener Anteile der leichten Homologe.
- Es bestand ein deutlicher regionaler Trend der partikulären Fraktionierung der Seltenen Erden (S-N-Gradient). Die Fraktionierung der Seltenen Erden untereinander ist an die biologische Produktion von Partikeln geknüpft. Für alle Proben wurde eine negative Ce-Anomalie beobachtet, daraus wird für die umgebende Lösung eine Ce-Anomalie von absolut  $< 0.5$  abgeleitet.
- Die partikulären Beiträge zu den Oberflächeninventaren der Seltenen Erden werden abgeschätzt, sie sind durchweg gering und betragen stets weniger als 2%.

#### Untersuchungen in Nord- und Ostsee

- Das SPM im Oberflächenwasser von Nord- und Ostsee wird von terrigenem und organischem Material sowie authigenen Phasen dominiert (in der Ostsee von bis zu 50%). Regionale Variationen der terrigenen Fraktionen können ihren terrestrischen Quellen zugeordnet werden.
- Die Spurenelement-Gehalte von Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Ti, V und Zn im SPM der Oberfläche zeigten einen starken kontinentalen Einfluß an. Die Gehalte typisch terrigener Spurenelemente waren untereinander besser korreliert als in den Atlantikproben. In den Spurenelement-Gehalten fanden sich teilweise erhöhte Werte, die auf natürliche oder anthropogene Quellen zurückgeführt werden konnten. Die Partikelgehalte von Cd, Cu, Ni und Zn in der Ostsee waren überwiegend konservativ geprägt. Im Gegensatz zum Atlantik ist Mg in Nord- und Ostsee terrigen dominiert.
- Aufgrund der verschiedenen, Spurenelement-haltigen Partikelklassen im SPM der Ostsee liefert die Bulk-Analyse der Proben ein unterbestimmtes System, wenn die Spurenelement-Verteilungen zwischen den einzelnen Partikelklassen untersucht werden soll.
- Die durchschnittlichen Spurenelement-Gehalte in der Nordsee werden mit denen in der Ostsee verglichen und im Zusammenhang mit Austauschprozessen bzw. geochemischen Unterschieden zwischen den beiden Gebieten interpretiert. Im Vergleich mit den Atlantikdaten ergeben sich ebenfalls Folgerungen, die mit den Vorstellungen zum marinen Verhalten der untersuchten Spurenelemente konsistent sind.

- Die Anteile der partikulären Phasen für die Oberflächeninventare in der Ostsee verhielten sich invers zu den Atlantikdaten. Die ermittelten Anteile betrugen durchschnittlich 68% (Fe, Al), 37% (Mn) und < 5% (Cd, Cu, Ni, Zn). Mögliche Einflüsse der unterschiedlichen Jahreszeiten der Probengewinnung werden in Verbindung mit ozeanischen Prozessen diskutiert.
- Die Gehalte der Seltenen Erden im SPM von Nord- und Ostsee sind 10-100fach höher als im Atlantik, sie sind untereinander sehr gut korreliert. Regionale Variationen stehen im Einklang mit rein terrigenen Quellen.
- Die Fraktionierung der Seltenen Erden zeigt im deutlichen Gegensatz zum Atlantik eine leichte Abreicherung der schweren Homologe. Die Mechanismen des Eintrags von Seltenen Erden in den Ozean, insbesondere über Flüsse, werden vor dem Hintergrund der hier präsentierten Daten diskutiert.
- An allen Proben aus Nord- und Ostsee wurden leicht negative Ce-Anomalien festgestellt (0.92), deren Plausibilität anhand gelöster Konzentrationen der Seltenen Erden verifiziert werden konnte. Mit Ausnahme des Großen Beltes lagen für alle anderen Proben ausgeprägte, negative Eu-Anomalien vor, die Anomalie wird als Partikeltracer für dieses Seegebiet vorgeschlagen.
- Im Unterschied zum Atlantik wird die Phasenverteilung der Seltenen Erden zwischen Partikeln und Lösung in Nord- und Ostsee stärker durch Partikel beeinflusst. Bei den vier leichtesten Homologen betrugen diese Anteile  $\approx 10-40\%$ .

Aus den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen ergaben sich einige wünschenswerte Verbesserungen für zukünftige Untersuchungen, zudem wurde in manchen Fällen auf zusätzlichen Bedarf an Messungen hingewiesen. So ist für Studien mit Sinkstofffallen durch gleichzeitige Registrierung von hydrophischen Parametern wie Salzgehalt, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit von Vorteil. Gleiches gilt für chemische, hydrographische und biologische Untersuchungen zur Charakterisierung der Wassersäule über den Fallen. Besonders biologische Daten können auch für die Oberflächenschnitte mit dem Pumpsystem wertvolle Informationen über die Produktionssituation liefern und so die chemischen Studien ergänzen. Ein Beispiel für den Bedarf an Messungen gelöster Element-Konzentrationen bieten die Seltenen Erden. Schließlich soll auch erwähnt werden, daß vergleichende Untersuchungen in unterschiedlichen Jahren dazu beitragen können, das Verständnis mariner Kreisläufe von Spurenelementen zu verbessern.

## 9 LITERATUR

- Abe, K., K. Kuma, I. Kudo & K. Matsunaga (1990) Residence times for Cd and PO<sub>4</sub> in Funka Bay, Japan. *Mar. Chem.* 28, 325-331.
- Allredge, A.L. & M.W. Silver (1988) Characteristics, dynamics, and significance of marine snow. *Prog. Oceanogr.* 29, 41-80.
- Bacon, M. (1988) Tracers of chemical scavenging in the ocean: boundary effects and large-scale chemical fractionation. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 325, 147-160.
- Baker, E.T., H.B. Milburn & D.A. Tennant (1988) Field assessment of sediment trap efficiency under varying flow conditions. *J. Mar. Res.* 46, 573-592.
- Bartlett, M.S. (1949) Fitting a straight line when both variables are subject to error. *Biometrics* 5, 207-212.
- Bathmann, U.V., T.T. Noji & B.v. Bodungen (1991) Sedimentation of pteropods in the Norwegian Sea in autumn. *Deep-Sea Res.* 38, 1341-1360.
- Bender, M.L. (1982) Trace elements and ocean chemistry. *Nature* 296, 203-204.
- Bernard, P.C., R.E. van Grieken & L. Brüggemann (1989) Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 1. Results of individual particle characterization by automated electron microprobe. *Mar. Chem.* 26, 155-177.
- Biltz, H. & W. Biltz (1965) *Ausführung quantitativer Analysen*. 9. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 456pp.
- Bishop, J.K.B. & J.M. Edmond (1976) A new large volume filtration system for the sampling of oceanic particulate matter. *J. Mar. Res.* 34, 181-198.
- Bishop, J.K.B., D.R. Ketten & J.M. Edmond (1978) The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400m of the Cape Basin in the southeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 25, 1121-1161.
- Bishop, J.K.B., R.C. Smith & K.S. Baker (1992) Springtime distributions and variability of biogenic particulate matter in Gulf Stream warm-core ring 82B and surrounding N.W. Atlantic waters. *Deep-Sea Res.* 39 (Supl. 1), S295-S325.
- BMEPC (1990) Baltic Marine Environment Protection Commission - Helsinki Commission - Second periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea 1984-1988, *Baltic Sea Environ. Proc.* 35B, 432pp.
- Boström, K., J. Ingri & C. Pontér (1988) Origin of iron-manganese-rich suspended matter in the Landsort Deep, NW Baltic Sea. *Mar. Chem.* 24, 93-98.
- Boyle, E.A., F.R. Sclater & J.M. Edmond (1976) On the marine geochemistry of cadmium. *Nature* 263, 42-44.
- Boyle, E.A. (1981) Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 11-35.
- Boyle, E.A., S.S. Husted & S.P. Jones (1981) On the distribution of copper, nickel, and cadmium in surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 86C, 8048-8066.
- Boyle, E.A. (1988) Cadmium: A chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanog.* 3, 471-489.
- Brewer, P.G., D.W. Spencer, P.E. Biscaye, A. Hanley, P.L. Sachs, C.L. Smith, S. Kadar & J. Fredericks (1976) The distribution of particulate matter in the Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 393-402.
- Brewer, P.G., Y. Nozaki, D.W. Spencer & A.P. Fleer (1980) Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes. *J. Mar. Res.* 38, 703-728.
- Broecker, W.S. & T.-H. Peng (1982) *Tracers in the sea*. Eldigio Press, Palisades, 690 pp.

- Brookins, D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Rev. Mineral.* **21**, 201-225.
- Brüggemann, L. (1988) Some peculiarities of the trace-metal distribution in Baltic waters and sediments. *Mar. Chem.* **23**, 425-440.
- Brüggemann, L., P.C. Bernard & R. van Grieken (1992) Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea, 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS. *Mar. Chem.* **38**, 303-323.
- Bruhn, R. (1992) Anreicherung von Spurenmetallionen aus Meerwasser über Kationenaustauscher mit nachfolgender Messung durch ICP-MS. Diplomarbeit, Universität Kiel, 78pp.
- Bruland, K.W., G.A. Knauer & J.H. Martin (1978) Cadmium in northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 618-625.
- Bruland, K.W., R.P. Franks, G.A. Knauer & J.H. Martin (1979) Sampling and analytical methods for the determination of copper, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta* **105**, 233-245.
- Bruland, K.W. (1983) Trace elements in sea-water. In: J.P. Riley & R. Chester (eds.), *Chemical Oceanography*, Vol. 8, Academic Press, London, pp. 157-221.
- Bruland, K.W. & R.P. Franks (1983) Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. In: Wong, C.S., E.A. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton & E.D. Goldberg (eds.) *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York, pp. 395-414.
- Brzezinska-Paudyn, A., M.R. Balicki & J.C. VanLoon (1984) Study on the elemental composition of marine particulate matter collected by different filter material. *Water Air Soil Poll.* **24**, 339-348.
- Buat-Ménard, P. & R. Chesselet (1979) Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* **42**, 399-411.
- Buat-Ménard, P. (1986) Air to sea transfer of anthropogenic trace metals. In: Buat-Ménard, P. (ed.) *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Nato ASI Series C, Vol. 185, Reidel, Dordrecht, pp. 477-496.
- Buesseler, K.O. (1991) Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux? *Nature* **353**, 420-423.
- Burton, J.D. & P.J. Statham (1988) Trace metals as tracers in the ocean. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A325**, 127-147.
- Burton, J.D. & P.J. Statham (1990) Trace metals in seawater. In: R.W. Furness & P.S. Rainbow (eds.) *Heavy metals in the environment*, CRC, Boca Raton, pp. 5-26.
- Cantrell, K.J. & R.H. Byrne (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597-606.
- Chesselet, R. (1979) Modes of settling and organic input to the sediment seawater interface - a review. *Coll. Intern. CNRS* **293**, 27-33.
- Chester, R. & J.H. Stoner (1975) Trace elements in total particulate material from surface sea water. *Nature* **255**, 50-51.
- Chester, R. (1986) The mineral aerosol. In: Buat-Ménard, P. (ed.) *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Nato ASI Series C, Vol. 185, Reidel, Dordrecht, pp. 443-476.
- Chester, R. & K.J.T. Murphy (1986) Metals in the marine atmosphere. In: Buat-Ménard, P. (ed.) *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Nato ASI Series C, Vol. 185, Reidel, Dordrecht, pp. 27-49.
- Chester, R. & K.J.T. Murphy (1990) Metals in the marine atmosphere. In: R.W. Furness & P.S. Rainbow (eds.) *Heavy metals in the environment*. CRC Press, Boca Raton, 27-50.
- Chester, R., A.S. Berry & K.J.T. Murphy (1991) The distributions of particulate atmospheric trace metals and mineral aerosols over the Indian Ocean. *Mar. Chem.* **34**, 261-290.

- Chipman, D.W., J. Marra & T. Takahashi (1993) Primary production at 47°N and 20°W in the North Atlantic Ocean: a comparison between the  $^{14}\text{C}$  incubation method and the mixed layer carbon budget. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 171-478.
- Clegg, S.L. & M. Whitfield (1989) A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean, 1: Particle cycling. *Deep-Sea Res.* **37**, 809-832.
- Collier, R.W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature* **309**, 441-444.
- Collier, R.W. & J.M. Edmond (1984) The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Prog. Oceanog.* **13**, 113-199.
- Danielsson, L.-G., B. Magnusson & S. Westerlund (1978) An improved extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta* **98**, 47-57.
- Danielsson, L.-G., B. Magnusson & S. Westerlund (1985) Cadmium, copper, iron, nickel, and zinc in the north-east Atlantic ocean. *Mar. Chem.* **17**, 23-41.
- Davies, J.E. & P. Buat-Ménard (1990) Impact of atmospheric deposition on particulate manganese and aluminium distribution in northwestern Mediterranean surface waters. *Palaeoceanog. Palaeoclimat. Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect.)* **89**, 35-45.
- Davies, T.A. & D.S. Gorslinn (1976) Oceanic sediments and sedimentary processes. In: J.P. Riley & R. Chester (eds.), *Chemical Oceanography*, Vol.5, Academic Press, London, pp.1-80.
- DeBaar, H.J.W., Bacon, M.P. & Brewer, P.G. (1983) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North Atlantic. *Nature* **301**: 324-327.
- DeBaar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. & Bruland, K.W. (1985a) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**: 1943-1959.
- DeBaar, H.J.W., P.G. Brewer & M.P. Bacon (1985b) Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1961-1969.
- Dehairs, F., W. Baeyens & D. van Gansbeke (1989) Tight coupling between enrichment of iron and manganese in North Sea suspended matter and sedimentary redox processes: evidence for seasonal variability. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **29**, 457-471.
- Dethlefsen, V. (1988) Impacts of Pollution: German Bight. In: W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Duursma & U. Förstner (eds.) *Pollution of the North Sea*. Springer, Berlin, pp.425-440.
- Deuser, W.G., E.H. Ross & R.F. Anderson (1981) Seasonality in the supply of sediment to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of matter to the deep ocean. *Deep-Sea Res.* **28**, 495-505.
- Deuser, W.G., P.G. Brewer, T.D. Jickells & R.F. Commeau (1983) Biological control of the removal of abiogenic particles in the surface ocean. *Science* **219**, 388-391.
- Deuser, W.G. (1986) Seasonal and interannual variations in deep-water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relation to surface hydrography. *Deep-Sea Res.* **33**, 225-246.
- Dietrich, G., K. Kalle, W. Krauss & G. Siedler (1975) *Allgemeine Meereskunde*. Bornträger, Berlin, 673 pp.
- DiTullio, G.R. & E.A. Laws (1991) Impact of an atmospheric-oceanic disturbance on phytoplankton community dynamics in the North Pacific Central Gyre. *Deep-Sea Res.* **38**, 1305-1329.
- Draper, N.R. & H. Smith (1981) *Applied regression analysis*. 2.ed., Wiley, New York, 709 pp.
- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Ménard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast & M. Zhou (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 193-260.
- Ducklow, H.W. & R.P. Harris, eds. (1993) *Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS): The North Atlantic Bloom Experiment (NABE)*. *Deep-Sea Res. II* **40**, 647pp.



- Duinker, J.C., R.F. Nolting & H.A. Van Der Sloot (1979) The determination of suspended metals in coastal waters by different sampling techniques (filtration, centrifugation). *Neth. J. Sea Res.* **13**(2), 282-297.
- Duinker, J.C. (1981) Partition of Fe, Mn, Al, K, Mg, Cu and Zn between particulate organic matter and minerals, and its dependence on total concentrations of suspended matter. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* **5**, 451-459.
- Dybern, B.I. & S. Fonselius (1981) Pollution of the Baltic Sea. In: A. Voipio (ed.) *The Baltic Sea*. Elsevier, Amsterdam, pp. 351-382.
- Dymond, J. & M. Lyle (1985) Flux comparisons between sediments and sediment traps in the eastern tropical Pacific: Implications for atmospheric CO<sub>2</sub> variations during the Pleistocene. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 699-712.
- Ehlin, U. (1981) Hydrology of the Baltic Sea. In: A. Voipio (ed.) *The Baltic Sea*. Elsevier, Amsterdam, pp. 123-134.
- Eisma, D. & G. Irion (1988) Suspended matter and sedimentary transport. In: W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Duursma & U. Förstner (eds.) *Pollution of the North Sea*. Springer, Berlin, pp. 20-35.
- Eisma, D. & J. Kalf (1987) Dispersal, concentration and deposition of suspended matter in the North Sea. *Bull. Geol. Soc.* **144**, 161-178.
- Elderfield, H. (1988) The oceanic chemistry of rare-earth elements. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A325**, 105-126.
- Elderfield, H. & Greaves, M.J. (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature* **296**, 214-219.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. & Sholkovitz, E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 971-991.
- Emerson, S.R. & D. Archer (1990) Calcium carbonate preservation in the ocean. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A 331**, 29-40.
- Emery, W.J. & J. Meinke (1986) Global water masses: summary and review. *Oceanol. Acta* **9**, 383-391.
- Etcheber, H. & J.M. Jouanneau (1980) Comparison of different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: Deposition, filtration and centrifugation; consequences for the determination of some heavy metals. *Estuar. Coastal Mar. Sci.* **11**, 701-707.
- Feely, R.A., J.H. Trefry & B. Monger (1991) Particle sampling and preservation. In: D.C. Hurd & D.W. Spencer (eds.) *Marine particles: analysis and characterization*. Am. Geophys. Union, Washington, pp. 5-22.
- Ferm, R. (1991) Integrated management of the Baltic Sea. *Mar. Poll. Bull.* **23**, 533-540.
- Fischer, K., J. Dymond, M. Lyle, A. Soutar & S. Rau (1986) The benthic cycle of copper: Evidence from sediment trap experiments in the eastern tropical North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1535-1543.
- Fisher, N.S., Nolan, C.V. & Fowler, S.W. (1991) Scavenging and retention of metals by zooplankton fecal pellets and marine snow. *Deep-Sea Res.* **38**, 1261-1275.
- Fleet, A.J. (1984) Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: P. Henderson (ed.) *Rare earth element geochemistry*, Elsevier, Antwerpen, pp. 343-373.
- Fowler, S.W. & G.A. Knauer (1986) Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog. Oceanogr.* **16**, 147-194.
- Frew, R.D. & K.A. Hunter (1992) Influence of Southern Ocean waters on the cadmium-phosphate properties of the global ocean. *Nature* **360**, 144-146.
- Garbe-Schönberg, C.D. (im Druck) Simultaneous determination of 37 trace elements in 28 international rock standards by ICP-MS. *Geostand. Newslett.*

- German, C.R. & Elderfield, H. (1990) Rare earth elements in the NW Indian Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1093-1103.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mitra, A. & Elderfield, H. (1990) Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516-518.
- Gibbs, R.J. (1984) Principles of studying suspended materials in water. In: R.J. Gibbs (ed.): *Suspended solids in seawater*. Marine Science Vol. 4, Plenum Press, New York, pp.3-15.
- Goldberg, E.D., ed. (1988) *Modern chemistry and chemical technology applied to the ocean and its resources*. *Appl. Geochem.* 3, 1-135.
- Goldstein, S.J. & S.B. Jacobsen (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35-47.
- Gordeyev, V.V. & V.B. Atnashev (1990) Dissolved manganese in the Northeastern Atlantic Ocean. *Oceanol.* 30, 58-63.
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt & K. Kremling, eds. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp.
- Gray, A.L. (1989) The origin, realization and performance of ICP-MS systems. In: A.R. Date & A.L. Gray (eds.) *Applications of inductively coupled mass spectrometry*, Blackie, Glasgow, pp.1-42.
- Greaves, M.J., M. Rudnicki & H. Elderfield (1991) Rare earth elements in the Mediterranean Sea and mixing in the Mediterranean outflow. *Earth Planet. Sci. Lett.* 103, 169-181.
- Gromet, L.P., R.F. Dymek, L.A. Haskin & R.L. Korotev (1984) The 'North American Shale Composite': Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2469-2482.
- Grousset, F.E., F. Henry, J.F. Minster & A. Monaco (1990) Nd isotopes as tracers in water column particles: the western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 30, 389-407.
- Gust, G., R.H. Byrne, R.E. Bernstein, P.R. Betzer & W. Bowles (1992) Particle fluxes and moving fluids: experience from synchronous trap collections in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.* 39, 1071-1083.
- Haskin, M.A. & L.A. Haskin (1968) Rare earths in European shales: a redetermination. *Science* 154, 507-509.
- Hebel, D., G.A. Knauer & J.H. Martin (1986) Trace metals in large agglomerates (marine snow). *J. Plankton Res.* 8, 819-824.
- Heggie, D., G. Klinkhammer & D. Cullen (1987) Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1059-1070.
- Helmers, E. (1991) *Untersuchungen zur horizontalen Verteilung ausgewählter Spurenmetalle im Atlantischen Ozean*. Dissertation, Universität Bremen.
- Helmers, E., L. Mart & O. Schrems (1991) Lead in Atlantic surface waters as a tracer for atmospheric input. *J. Anal. Chem.* 340, 580-584.
- Henderson, P. (ed.) (1984) *Rare earth element geochemistry*, Elsevier, Antwerpen, 673pp.
- Henrichs, S.M. (1991) Methods of sample handling and analysis for dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in seawater. In: D.C. Hurd & D.W. Spencer (eds.) *Marine particles: analysis and characterization*. Am. Geophys. Union, Washington, pp.139-149.
- Hodge, V., S.R. Johnson & E.D. Goldberg (1978) Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochem. J.* 12, 7-20.
- Honeyman, B.O., A.W. Adamson & J.W. Murray (1988) The nature of reactions on marine particle surfaces. *Appl. Geochem.* 3, 19-26.
- Honjo, S. (1978) Sedimentation of materials in the Sargasso Sea at a 5367m deep station. *J. Mar. Res.* 36, 469-492.

- Honjo, S. (1980) Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones. *J. Mar. Res.* **38**, 53-97.
- Honjo, S., S.J. Manganini & J. Cole (1982a) Sedimentation of biogenic matter in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* **29**, 609-625.
- Honjo, S., S.J. Manganini & L.J. Poppe (1982b) Sedimentation of lithogenic particles in the deep ocean. *Mar. Geol.* **50**, 199-220.
- Honjo, S., S.J. Manganini & G. Wefer (1988) Annual particle flux and a winter outburst of sedimentation in the northern Norwegian Sea. *Deep-Sea Res.* **35**, 1223-1234.
- Honjo, S., D.W. Spencer & W.D. Gardner (1992) A sediment trap intercomparison experiment in the Panama Basin, 1979. *Deep-Sea Res.* **39**, 333-358.
- Horowitz, A.J. (1986) Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 155-160.
- Hunter, K.A. & F.W.T. Ho (1991) Phosphorus-cadmium cycling in the northeast Tasman Sea, 35-40 °S. *Mar. Chem.* **33**, 279-298.
- Hurd, D.C. & D.W. Spencer (1991) Marine particles: analysis and characterization. Am. Geophys. Union, Washington, 472 pp.
- Ingri, J., R. Löfvendahl & K. Boström (1991) Chemistry of suspended particles in the southern Baltic. *Mar. Chem.* **32**, 73-87.
- IOC (Intergovernmental Oceanographic Commission), 1990. Chlorinated biphenyls in open ocean waters: sampling, extraction, cleanup and instrumental determination. IOC Technical Series, UNESCO, Paris (im Druck).
- Ittekkot, V., R.R. Nair, S. Honjo, V. Ramaswamy, M. Bartsch, S. Manganini & B.N. Desai (1991) Enhanced particle flux in the Bay of Bengal induced by injection of freshwater. *Nature* **351**, 385-387.
- Jacobs, M.B. & M. Ewing (1969) Suspended particulate matter: Concentrations in the major oceans. *Science* **163**, 380-383.
- Jaendel, C. & J.F. Minster (1987) Chromium behaviour in the ocean: Global versus regional processes. *Global Biogeochem. Cycles* **1**, 131-145.
- Jaendel, C., M. Cassio & J.F. Minster (1987) Vanadium behaviour in the global ocean and in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **21**, 51-74.
- Jannasch, H.W., B.D. Honeyman, L.S. Balistrieri & J.W. Murray (1988) Kinetics of trace element uptake by marine particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 567-577.
- Jarvis, I. & K.E. Jarvis (1985) Rare-earth geochemistry of standard sediments: a study using inductively coupled mass spectrometry. *Chem. Geol.* **53**, 335-344.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser & A.H. Knap (1984) The sedimentation rate of trace elements in the Sargasso Sea measured by sediment trap. *Deep-Sea Res.* **31**, 1169-1178.
- Jickells, T.D., T.M. Church & W.G. Deuser (1987) A comparison of atmospheric inputs and deep-ocean fluxes for the Sargasso Sea. *Global Biogeochem. Cycles* **1**, 117-130.
- Jickells, T.D. & J.D. Burton (1988) Cobalt, copper, manganese and nickel in the Sargasso Sea. *Mar. Chem.* **23**, 131-144.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser & R.A. Belastock (1990a) Temporal variations in the concentrations of some particulate elements in the surface waters of the Sargasso Sea and their relationship to deep-sea fluxes. *Mar. Chem.* **29**, 203-219.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser, A. Fleer & C. Hemleben (1990b) Variability of some elemental fluxes in the western tropical Atlantic ocean. *Oceanol. Acta* **13**, 291-298.

- Karl,D.M., B.D.Tilbrook & G.Tien (1991) Seasonal coupling of organic matter production and particle flux in the western Bransfield Strait, Antarctica. *Deep-Sea Res.* 38, 1097-1126.
- Kerrich,J.E. (1966) Fitting a line  $y = ax$  when errors of observation are present in both variables. *Am. Statist.* 20(2), 24.
- Kersten,M., M.Dicke, M.Kriews, K.Naumann, D.Schmidt, M.Schulz, M.Schwikowski & M.Steiger (1988) Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. In: W.Salomons, B.L.Bayne, E.K.Duursma & U.Förstner (eds.) *Pollution of the North Sea*. Springer, Berlin, pp.300-345.
- Klinkhammer,G.P., D.T.Heggie & G.W.Graham (1982) Metals diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 61, 211-219.
- Klinkhammer,G.P., P.Rona, M.Greaves & H.Elderfield (1985) Hydrothermal manganese plumes in the mid-Atlantic rift valley. *Nature* 314, 727-731.
- Knapp,G. (1985) Sample preparation techniques - an important part in trace element analysis for environmental research and monitoring. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 22, 71-83.
- Knauer,G.A., J.H.Martin & K.W.Bruland (1979) Fluxes of particulate carbon, nitrogen, and phosphorous in the upper water column of the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.* 26, 97-108.
- Knauer,G.A. & J.H.Martin (1981) Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific waters. *J. Mar. Res.* 39, 65-76.
- Knauer,G.A., D.M.Karl, J.H.Martin & C.N.Hunter (1984) *In situ* effects of selected preservatives on total carbon, nitrogen and metals collected in sediment traps. *J. Mar. Res.* 42, 445-462.
- Kramer,K.J.M. & J.C.Duinker (1988) The Rhine/Meuse estuary. In: W.Salomons, B.L.Bayne, E.K.Duursma & U.Förstner (eds.) *Pollution of the North Sea*. Springer, Berlin, pp.194-212.
- Krauskopf,K.B. (1956) Factors controlling the concentration of thirteen rare elements in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 61-84.
- Krauss,W. (1986) The North Atlantic current. *J. Geophys. Res.* 91C, 5061-5074.
- Kremling,K. (1983) Trace metal fronts in European shelf waters. *Nature* 303, 225-227.
- Kremling,K. (1985) The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminum in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.* 32, 531-555.
- Kremling,K. & H.Petersen (1984) Synoptic survey on dissolved trace metal levels in Baltic surface waters. *Mar. Poll. Bull.* 15, 329-334.
- Kremling,K. & C.Pohl (1989) Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved cadmium, copper and nickel in north-east Atlantic surface waters. *Mar. Chem.* 27, 43-60.
- Kremling,K. & P.Streu (im Druck) Saharan dust influenced trace element fluxes in the subtropical Atlantic ocean. *Deep-Sea Res.*
- Krishnaswami,S. & M.M.Sarin (1976) Atlantic surface particulates: Composition, settling rates and dissolution in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 430-440.
- Krishnaswami,S., D.Lal & B.L.K.Somayajulu (1976a) Investigations on gram quantities of Atlantic and Pacific surface particulates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 403-419.
- Krishnaswami,S., D.Lal, B.L.K.Somayajulu, R.F.Weiss & H.Craig (1976b) Large-volume in-situ filtration of deep Pacific waters: Mineralogical and radioisotope studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 420-429.
- Kullenberg,G. (1981) Physical oceanography of the Baltic Sea. In: A.Voipio (ed.) *The Baltic Sea*. Elsevier, Amsterdam, pp.135-182.
- Kustin,K. & G.C.McLeod (1983) Vanadium and other metals in marine organisms. *Struct. Bonding* 53, 139-160.

- Lal, D. (1977) The oceanic microcosm of particles. *Science* 198, 997-1009.
- Lambert, C.E., E. Nicolas, A. Véron, P. Buat-Ménard, G. Klinkhammer, P. LeCorree & P. Morin (1991a) Anthropogenic lead cycle in the northeastern Atlantic. *Oceanol. Acta* 14, 59-66.
- Lambert, C.E., A. Véron, P. Buat-Ménard, M. Heyraud, F. Grousset & W. Simpson (1991b) The role of large particles in the transport of atmospheric pollutant lead down to North Atlantic sediments. *Oceanol. Acta* 14, 67-76.
- Landing, W.M. & K.W. Bruland (1987) The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 29-43.
- Leach, H. (1990) Interannual variability in the upper ocean in the North Atlantic, summer 1983 and 1986. *Deep-Sea Res.* 37, 1169-1175.
- Lee, D.S. (1983) Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature* 305, 47-48.
- Lee, A.J. & J.W. Ramster, eds. (1981) *Atlas of the seas around the British Isles*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, UK.
- Lenz (1971) Monatskarten der Temperatur der Ostsee. *Dt. Hydrogr. Z., Erg.-Hefte B*, 11, 39-52.
- Lochte, K., H.W. Ducklow, M.J.R. Fasham & C. Stienen (1993) Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. II*, 40, 91-114.
- Longhurst, A.R., I. Koike, W.K.W. Li, J. Rodriguez, P. Dickie, P. Kepay, F. Partensky, B. Bautista, J. Ruiz, M. Wells & D.F. Bird (1992) Sub-micron particles in northwest Atlantic shelf waters. *Deep-Sea Res.* 39, 1-7.
- Loring, D.H. (1990) Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.* 29, 155-168.
- Maring, H.B. & R.A. Duce (1987) The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 1. Aluminium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 381-392.
- Maring, H.B. & R.A. Duce (1989) The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 2. Copper. *J. Geophys. Res.* 94C, 1039-1045.
- Maring, H.B. & R.A. Duce (1990) The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 3. Lead. *J. Geophys. Res.* 95C, 5341-5347.
- Martin, J.H. & G.A. Knauer (1973) The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1639-1653.
- Martin, J.H., G.A. Knauer, D.M. Karl & W.W. Broenkow (1987) VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.* 34, 267-285.
- Martin, J.H., S.E. Fitzwater & R.M. Gordon (1990) Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem. Cycles* 4, 5-12.
- Martin, J.H., S.E. Fitzwater, R.M. Gordon, C.N. Hunter & S.A. Tanner (1993) Iron, primary production and carbon-nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. II* 40, 115-134.
- Martin, J.M., Hoegdahl, O. & Phillipott, S.C. (1976) Rare earth element supply to the ocean. *J. Geophys. Res.* 81, 3119-3124.
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki, S. Tsunogai & M. Koyama (1989) Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Mar. Chem.* 27, 61-78.
- Measures, C.I. & J.M. Edmond (1988) Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res.* C93, 591-595.
- Measures, C.I., J.M. Edmond & T.D. Jickells (1986) Aluminium in the northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1423-1429.

- Michaels, A.F., M.W. Silver, M.M. Gowing & G.A. Knauer (1990) Cryptic zooplankton "swimmers" in upper ocean sediment traps. *Deep-Sea Res.* 37, 1285-1296.
- Middelburg, J.J., D. Hoede, H.A. VanDerSloot, C.H. VanDerWeijden & J. Wijkstra (1988) Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2871-2878.
- Mitchell, J.G., A. Okubo, J.A. Fuhrmann & W. Cochlan (1989) The contribution of phytoplankton to ocean density gradients. *Deep-Sea Res.* 36, 1277-1282.
- Moore, R.M. & G.E. Millward (1984) Dissolved-particulate interactions in ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 235-241.
- Moran, S.B. & R.M. Moore (1988) Evidence from mesocosm studies for biological removal of dissolved aluminium from seawater. *Nature* 335, 706-708.
- Moran, S.B., R.M. Moore & S. Westerlund (im Druck) Dissolved aluminium in the Weddell Sea. *Deep-Sea Res.*
- Murphy, K.J.T. (1985) The trace metal chemistry of the Atlantic aerosol. Unveröff. Dissertation, University of Liverpool; zit. in : Chester, 1986.
- Murray, J.W., J.N. Downs, S. Strom, C.-L. Wei & H.W. Jannasch (1989) Nutrient assimilation, export production and Th-234 scavenging in the eastern equatorial Pacific. *Deep-Sea Res.* 36, 1471-1489.
- Nair, R.R., V. Ittekkot, S.J. Manganini, B. Haake, E.T. Degens, B.N. Desai & S. Honjo (1989) Increased particle flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature* 338, 749-751.
- Newton, P.P. & P.S. Liss (1990) Particles in the oceans (and other natural waters). *Sci. Prog.* 74, 91-114.
- Nolting, R.F. & D. Eisma (1988) Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* 22, 219-236.
- Noriki, S., N. Ishimori, K. Harada & S. Tsunogai (1985a) Removal of trace metals from seawater during a phytoplankton bloom as studied with sediment traps in Funka Bay, Japan. *Mar. Chem.* 17, 75-89.
- Noriki, S., N. Ishimori & S. Tsunogai (1985b) Regeneration of chemical elements from settling particles collected by sediment traps in Funka Bay, Japan. *J. Oceanogr. Soc. Jap.* 41, 113-120.
- Noriki, S. & S. Tsunogai (1986) Particulate fluxes and major components of settling particles from sediment trap experiments in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* 33, 903-912.
- Noriki, S. & S. Tsunogai (1992) Directly observed particulate fluxes of Cd, Ni and Cu in pelagic oceans: implication of two different settling particles. *Mar. Chem.* 37, 105-115.
- Olivarez, A.M. & R.M. Owen (1991) The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the ocean. *Chem. Geol.* 92, 317-328.
- Olkin, I. & J.W. Pratt (1958) Unbiased estimation of certain correlation coefficients. *Ann. Math. Statist.* 29, 201-211.
- Olmez, I., E.R. Sholkovitz, D. Hermann & R.P. Eganhouse (1991) Rare earth elements in sediments off Southern California: A new anthropogenic indicator. *Environ. Sci. Technol.* 25, 310-316.
- Orians, K.J. & K.W. Bruland (1986) The biogeochemistry of aluminium in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 78, 397-410.
- Orians, K.J. & K.W. Bruland (1988) The marine geochemistry of dissolved gallium: A comparison with dissolved aluminium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2955-2962.
- Orians, K.J., E.A. Boyle & K.W. Bruland (1990) Dissolved titanium in the open ocean. *Nature* 348, 322-325.
- Parks, G.A. (1975) Adsorption in the marine environment. In: J.P. Riley & G. Skirrow (eds.), *Chemical Oceanography*, Vol. 2, 2.ed., Academic Press, London, pp. 241-308.
- Patterson, C.C. & D.M. Settle (1987) Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.* 22, 137-162.

- Peng, T.-H. & W.S. Broecker (1987) C/P ratios in marine detritus. *Global Biogeochem. Cycles* 1, 155-161.
- Peterson, W. & H.G. Dam (1990) The influence of copepod "swimmers" on pigment fluxes in brine-filled vs. ambient seawater-filled sediment traps. *Limnol. Oceanogr.* 35, 448-455.
- Piepgas, D.J. & S.B. Jacobsen (1992) The behaviour of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1851-1862.
- Pollard, R.T. & L. Regier (1990) Large variations in potential vorticity at small spatial scales in the upper ocean. *Nature* 348, 227-229.
- Prange, A. & K. Kremling (1985) Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Mar. Chem.* 16, 259-274.
- Ramaswamy, V., R.R. Nair, S. Manganini, B. Haake & V. Ittekkot (1991) Lithogenic fluxes to the deep Arabian Sea measured by sediment traps. *Deep-Sea Res.* 38, 169-184.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum & F.A. Richards (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. In: M.W. Hill (ed.) *The Sea*, Vol. 2, Wiley, New York, pp. 26-77.
- Saager, P.M., H.J.W. de Baar & P.H. Burkil (1989) Manganese and iron in Indian Ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2259-2267.
- Saager, P.M., H.J.W. de Baar & R.J. Howland (1992) Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.* 39, 9-35.
- Sachs, L. (1972) *Statistische Auswertungsmethoden*. 3. Aufl., Springer, Heidelberg, 545 pp.
- Sackett, W.M. (1978) Suspended matter in seawater. In: J.P. Riley & R. Chester (eds.) *Chemical Oceanography*, Vol. 7, Academic Press, London, pp. 127-172.
- Salim, R. & B.G. Cooksey (1981) The effect of centrifugation on the suspended particles of river waters. *Water Res.* 15, 835-839.
- Salomons, W., B.L. Bayne, E.K. Duursma & U. Förstner (eds.) (1988) *Pollution of the North Sea*. Springer, Berlin, 687 pp.
- Schüßler, U. & K. Kremling (1993) A pumping system for underway sampling of dissolved and particulate trace elements in near-surface waters. *Deep-Sea Res.* 40, 257-266.
- Schulz, D.E. (1990) Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee: Zur Problematik der Bestimmung und Aufarbeitung von Chlorbiphenylen. Dissertation, Universität Kiel.
- Schulz-Bull, D.E., G. Petrick & J.C. Duinker (1991) Polychlorinated biphenyls in North Sea water. *Mar. Chem.* 36, 365-384.
- Sclater, F.R., E.A. Boyle & J.M. Edmond (1976) On the marine geochemistry of nickel. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 119-128.
- Seewetteramt (1990) Auszug aus den Schiffswettermeldungen, 48-51°N, 21-15°W, Mai-August 1988. Deutscher Wetterdienst, Seewetteramt Hamburg.
- Seibold, E. & W.H. Berger (1982) *The sea floor*. Springer, Berlin, 288 pp.
- Sherrell, R.M. & E.A. Boyle (1992) The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth Planet. Sci. Lett.* 111, 155-174.
- Shiller, A.M. & E.A. Boyle (1987) Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Planet. Sci. Lett.* 86, 214-224.
- Sholkovitz, E.R. (1988) Rare earth elements in the sediments of the north Atlantic Ocean, Amazon delta, and east China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the ocean. *Am. J. Sci.* 288, 36-281.
- Sholkovitz, E.R. (1992) Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77-84.

- Simpson, W.R., T.J.W. Gwilliam, V.A. Lawford, M.J.R. Fasham & A.R. Lewis (1987) In-situ deep water particle sampler and real-time sensor package with data from the Madeira Abyssal Plain. *Deep-Sea Res.* 34, 1477-1499.
- Skrabal, S.A., W.J. Ullman & G.W. Luther (1992) Estuarine distributions of dissolved titanium. *Mar. Chem.* 37, 83-103.
- Späth, H. (1973) *Spline-Algorithmen*. Oldenbourg, München, 133 pp.
- Spiegel, M.R. (1985) *Statistik*. McGraw-Hill, New York, 358 pp.
- Stanley, J.K. & R.H. Byrne (1990) The influence of solution chemistry on REE uptake by *Ulva lactuca* L. in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1587-1595.
- Statham, P.J. & J.D. Burton (1986) Dissolved manganese in the North Atlantic Ocean, 0-35°N. *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 55-65.
- Steinness, E. (1980) Physical separation techniques in trace element speciation. In G.G. Leppard (ed.), *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, NATO Conference Series I, Vol.6, Plenum Press, New York 1980, pp.37-47.
- Sy, A. (1988) Investigations of large-scale circulation patterns in the central North Atlantic: the North Atlantic current, the Azores current, and the Mediterranean water plume in the area of the Mid-Atlantic ridge. *Deep-Sea Res.* 35, 383-413.
- Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273-1285.
- Tchernia, P. (1980) *Descriptive regional oceanography*. Pergamon, Oxford, 253pp.
- Tsunogai, S., S. Noriki, K. Harada, T. Kurosaki, Y. Watanabe & M. Maedaa (1986) Large but variable particulate flux in the Antarctic Ocean and its significance for the chemistry of Antarctic waters. *J. Oceanogr. Soc. Jap.* 42, 83-90.
- Turekian, K.K. & K.H. Wedepohl (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 175-192.
- Turner, D.R., M. Whitfield & A.G. Dickson (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 855-881.
- Van Bannokom, A.J. & Van Der Gaast (1976) Possible clay structures in frustules of living diatoms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1149-1152.
- Van Der Sloot, H.A. & J.C. Duinker (1981) Isolation of different suspended matter fractions and their trace metal contents. *Environ. Technol. Lett.* 2, 511-520.
- Véron, A. (1988) *Dynamique du transfert du plomb dans l'océan Atlantique Nord-est depuis l'atmosphère jusqu'au sédiment*. Dissertation, Université Paris-Sud.
- Von Bodungen, B., E.-V. Nöthig & Q. Sui (1988) New production of phytoplankton and sedimentation during summer 1985 in the south eastern Weddell Sea. *Comp. Biochem. Physiol.* 90B, 475-487.
- Walsh, I., J. Dymond & R. Collier (1988) Rates of recycling of biogenic components of settling particles in the ocean derived from sediment trap experiments. *Deep-Sea Res.* 35, 43-58.
- Watson, A.J. & M. Whitfield (1985) Composition of particles in the global ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 1023-1039.
- Weeks, A., M.H. Conte, R.P. Harris, A. Bedo, I. Bellan, P.H. Burkill, E.S. Edwards, D.S. Harbour, H. Kennedy, C. Llewellyn, R.F.C. Mantoura, C.E. Morales, A.J. Pomroy & C.M. Turley (1993) The physical and chemical environment and changes in community structure associated with bloom evolution: the Joint Global Flux Study North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.* 40, 347-368.
- Wells, M.L. & E.D. Goldberg (1991) Occurrence of small colloids in seawater. *Nature* 352, 342-344.
- Westerlund, S. & P. Öhman (1991) Cadmium, copper, cobalt, nickel, lead, and zinc in the water column in the Weddell Sea, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2127-2146.



- Wever, R., E. de Boer, H. Plat & B. E. Krenn (1987) Vanadium - an element involved in the biosynthesis of halogenated compounds and nitrogen fixation. *Fed. Europ. Biochem. Soc.* 216, 1-3.
- Whitfield, M. & D. R. Turner (1987) The role of particles in regulating the composition of seawater. In: W. Stumm (ed.) *Aquatic surface chemistry - Chemical processes at the particle-water interface*, Wiley, New York, pp. 457-493.
- Windom, L. H., S. J. Schropp, F. D. Calder, J. D. Ryan, R. G. Smith jr., L. C. Burney, F. G. Lewis & C. H. Rawlinson (1989) Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southwestern United States. *Environ. Sci. Technol.* 23, 314-320.
- Winterhalter, B. T. Flodén, H. Ignatius, S. Axberg & L. Niemistö (1981) Geology of the Baltic Sea. In: A. Voipio (ed.) *The Baltic Sea*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-122.
- Wood, S. A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* 82, 159-186.
- Wong, C. S., E. A. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton & E. D. Goldberg, (eds., 1981) *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York, 920 pp.
- Yeats, P. (1988) The distribution of trace metals in ocean waters. *Sci. Tot. Environ.* 72, 131-149.
- Young, R. W., K. L. Carder, P. R. Betzer, D. K. Costello, R. A. Duce, G. R. DiTullio, N. W. Tindale, E. A. Laws, M. Uematsu, J. T. Merrill & R. A. Feely (1991) Atmospheric iron inputs and primary productivity: Phytoplankton responses in the North Pacific. *Global Biogeochem. Cycles* 5, 119-134.

## 10 ANHANG : Statistische Methoden

Bei den in der chemischen Ozeanographie anfallenden Daten handelt es sich in der Regel um (kleine) Stichproben aus einer bestimmten Grundgesamtheit. Die Vergleichbarkeit der meist m.H. der Theorie der kleinen Stichproben abgeleiteten statistischen Kenngrößen wird beeinträchtigt, wenn die verschiedenen Verfahren nicht eindeutig angegeben sind. Gleiches gilt für unterschiedliche und uneindeutige Notationen.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Datensätze systematisch auf evtl. vorhandene stochastische Zusammenhänge hin untersucht. Es wurde durch Korrelationsanalyse auf lineare, exponentielle und hyperbolische Funktionalität geprüft.

Die verwendeten statistischen Verfahren werden im folgenden soweit skizziert, wie es zur eindeutigen Festlegung der Kenngrößen erforderlich ist. Aus Gründen der einfacheren Handhabung wird auf die Matrixdarstellung zurückgegriffen (e.g. Draper & Smith, 1981). Datenmatrices sollen N Beobachtungen (Zeilen) von k Variablen (Spalten) enthalten. Skalare und diskrete Matrixelemente sind durch kleine Buchstaben, Matrices durch Großbuchstaben gekennzeichnet.

Die lineare Regressiom mit 2 unabhängigen Variablen (s.u.) stützt sich auf dieselbe Polynomnäherung funktionaler Zusammenhänge, wie sie üblicherweise mit nur einer unabhängigen Variablen durchgeführt wird. Diese Methoden werden deshalb, soweit es für die nachfolgenden Ausführungen erforderlich ist, zunächst kurz vorgestellt.

### - Regression stochastischer Zusammenhänge durch Polynome

Liegen für zwei Variablen  $x$  und  $y$  jeweils N Beobachtungen vor, so liefert unter der Annahme eines Zusammenhanges der Art  $y=f(x)$  die Regression durch ein Polynom  $g$ -ten Grades mit dem Gleichungssystem

$$y_i = \sum (k_z x_i^z) + e_i \quad \begin{array}{l} ;z = 0,1,\dots,g \\ i = 1,2,\dots,N \end{array} \quad (1)$$

die  $(g+1)$  Koeffizienten  $k_z$  und die N Residuen  $e_i$ . Bei der Lösung des Gleichungssystems m.H. der Methode der kleinsten Quadrate gelten folgende Bedingungen: (a) Die beobachteten Werte  $y_i$  sind untereinander unkorreliert. (b) Die Residuen  $e_i$  sind Zufallsgrößen mit einem Mittelwert von Null und einer konstanten Varianz (Homoskedastizität). (c) Sie sind unkorreliert, i.e ihre Kovarianz verschwindet. (d) Die Residuen in  $y$  folgen einer Gauss-Verteilung und sind somit notwendigerweise voneinander unabhängig. (e) Es treten keine systematischen Fehler in  $x$  und  $y$  auf.

Die Matrixdarstellung für (1) lautet

$$Y = X \cdot K + E, \quad (2)$$

wobei  $Y$ ,  $K$  und  $E$  die  $(N,1)$ -Matrices für die abhängigen Variablen, die Koeffizienten des Polynoms bzw. die Residuen sind. Die unabhängige Variable  $X$  erhält die Form einer  $(N,g+1)$ -Matrix (N Zeilen und  $g+1$  Spalten, die letzte Spalte entspricht den  $x_i$ , alle anderen Elemente gleich 1).

Als Lösung für die Koeffizienten des Polynoms ergibt sich

$$K = (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \cdot Y, \quad (3)$$

nur dann eindeutig, wenn die Determinante  $\det(X' \cdot X)$  nicht verschwindet und das Argument der Determinante nicht singular ist. Andernfalls wäre mindestens eine der N Gleichungen nicht linear unabhängig.

Der Varianzanalyse (ANOVA-Verfahren; z.B. Draper & Smith, 1981) folgend, erhält man über die Residuen E ( $E = Y - X \cdot K$ ) und die entsprechende Varianz-Covarianz-Matrix VC in K

$$VC = (X' \cdot X)^{-1} \cdot (E' \cdot E) / (N-2). \quad (4)$$

Deren Diagonalelemente  $vc_{i,i}$  sind die Varianzen der Koeffizienten des Polynoms, die anderen Elemente  $vc_{i,j}$  stellen die Kovarianzen  $cov(k_i, k_j)$  der Koeffizienten dar. Gl.(11) beinhaltet auch den geschätzten Standardfehler der Regression SD(Regr) als Wurzel aus der Restvarianz RV bei zwei Freiheitsgraden

$$SD(Regr) = \{ RV \}^{0.5} = \{ (E' \cdot E) / (N-2) \}^{0.5}. \quad (5)$$

### - Lineare Regression mit einer unabhängigen Variablen und linearer Korrelationskoeffizient

Bei der Anpassung einer Geradengleichung ( $z = 0,1$ ) an N Datenpaare gilt für den Korrelationskoeffizienten r

$$r = \{ (K' \cdot X' \cdot Y - N \cdot (y_q)^2) / (Y' \cdot Y - N \cdot (y_q)^2) \}^{0.5} \quad (6)$$

(Index 'q': Mittelwert). Bei kleinen N liefert Gl.(6) zu kleine Schätzwerte für den Korrelationskoeffizienten. Der korrigierte Wert  $r^*$  lautet (Olkin & Pratt, 1958)

$$r^* = r \cdot \{ 1 + [ (1-r^2)/(2 \cdot N-6) ] \}^{0.5} \quad (7)$$

und wird bei  $4 < N < 30$  verwendet. Das Bestimmtheitsmaß  $bm$  ( $bm = r^2$  bzw.  $bm = r^{*2}$ ) gibt den Anteil der durch die Regression erklärten Streuung an der insgesamt beobachteten Streuung an, der Term  $(1-bm)$  spiegelt Residuenanteil wider (unerklärte Streuung). Die Restvarianz in den Residuen, d.h. die alleinige Streuung der  $y_i$  unter Eliminierung der Variabilität in  $x_i$ , ergibt sich zu

$$Var(E) = Var(Y) \cdot (1-bm) \cdot (N-1)/(N-2). \quad (8)$$

Für die zugehörige Standardabweichung, den Standardschätzfehler der Regression SSF, gilt dann

$$SSF = \{ Var(E) \}^{0.5}. \quad (9)$$

Das hyperbolische Konfidenzintervall der Regressionsgeraden

$$\pm t_{a,FG} \cdot SD(Regr) \cdot \{ (X-x_q)^2 / (\det(X' \cdot X)/N) + (1/N) \}^{0.5} \quad (10)$$

ist symmetrisch zu  $(x_q, y_q)$  und stellt das  $100 \cdot (1-a)\%$ -ige Vertrauensband der Regression dar ( $t_{a,FG}$ : Zentilwert der Student-t-Verteilung mit der Signifikanz  $(1-a)$  bei FG Freiheitsgraden). Die mit steigendem Betrag von  $(x-x_q)$  ebenfalls zunehmenden Unsicherheiten werden korrekt erfaßt. Diese Fehlerabschätzung kann streng jedoch nur dann angewendet werden, wenn die unabhängige Variable innerhalb ihrer Spannweite gleichmäßig verteilt ist (Sachs, 1972). Da die vorgestellten Daten diese Eigenschaft nur selten besitzen, werden hyperbolische Vertrauensbänder in der vorliegenden Arbeit nur zur Prüfung auf evtl. abweichende Datenpaare verwendet ('Ausreißer'); und zwar mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit ( $p$ ) von 5% (entsprechend  $1.96 \cdot SSF$ ). Für lineare bzw. durch Transformation linearisierte Regressionen wird der Standardfehler der Regression (SSF, Gl.9) den Hyperbeln vorgezogen.

Für alle Regressionsanalysen wurden auch die Signifikanzniveaux berechnet (z.B. Spiegel, 1985). Für einen angenommenen funktionalen Zusammenhang zwischen zwei Variablen muß der Korrelationskoeff-

fizient einen bestimmten Grenzwert überschreiten, um das gewünschte Signifikanzniveau zu erreichen. Dieser Parameter ist für die hier präsentierten Daten eine relativ unkritische Größe, da die meisten Stichproben mehr als 12 Elemente enthalten. (Für  $N > 12$  entsprechen Korrelationskoeffizienten von  $r \geq 0.71$  automatisch Irrtumswahrscheinlichkeiten von  $\leq 0.5\%$ .)

Eine wesentlich schärfere Abgrenzung wird durch den Ausschluß aller Regressionen erzielt, bei denen die unerklärte Streuung mehr als 50% beträgt ( $r < 0.70$ ); evtl. Ausnahmen hiervon sind im Text . gekennzeichnet. Das Signifikanzniveau kann dann nur bei Stichproben mit  $N < 12$  für die evtl. erforderliche Annahme der Null-Hypothese ausschlaggebend sein. Solange nicht anderes vermerkt, sind die Irrtumswahrscheinlichkeiten aller Regressionen kleiner als  $p = 0.01$ . Diese Konvention gilt auch für die im nächsten Abschnitt beschriebene Simultanminimierung der Residuen zweier Variablen. Verglichen mit vielen Untersuchungen aus der Literatur handelt es sich hier um ein sehr strenges Kriterium zur Bewertung der statistischen Daten. Nur so kann jedoch sichergestellt werden, daß Interpretationsversuche sich nicht allein an statistischen Artefakten orientieren.

### - Lineare Regression mit zwei unabhängigen Variablen

Die notwendigen Bedingungen zur Durchführung einer Regressionsanalyse (s.o) implizieren eine weitere Voraussetzung, nämlich die der Fehlerfreiheit der unabhängigen Variablen. Meistens ist jedoch bei der Korrelation von zwei Meßwertreihen ('property-property-plots') auch X fehlerbehaftet. Dieses Problem kann auf verschiedenen Wegen gelöst werden: A) durch gleichzeitige Minimierung der Residuen in X und Y, und B) durch Vertauschen der Variablen mit anschließendem Vergleich der berechneten statistischen Werte. Zwei andere Schätzmethoden können hier nicht angewendet werden. Das Schätzverfahren nach Bartlett (1949) erfordert bestimmte Symmetrieeigenschaften der unabhängigen Variablen, die die Meßdaten aus dieser Untersuchung in aller Regel nicht besitzen. Das Verfahren nach Kerrich (1966) setzt einen verschwindenden Ordinatenabschnitt voraus, der in der chemischen Ozeanographie jedoch oft eine wichtige Kenngröße darstellt.

Die simultane Minimierung der Residuen in X und Y (Methode A) stützt sich auf denselben Formalismus wie die einfache Regression (z.B. Spiegel, 1985). Es wird jedoch die Summe beider Residuenquadrate

$$(k_0 + k_1 \cdot x - y_q)^2 + (-k_0/k_1 + 1/k_1 \cdot y - x_q)^2 \quad (11)$$

über alle i aufsummiert. Gl.11 beinhaltet bereits die Koordinatentransformation der y-Variablen nach x. Die gleich Null gesetzten partiellen Ableitungen nach  $k_0$  und  $k_1$  liefern den Achsenabschnitt ( $k_0$ ) sowie ein Polynom vierten Grades in  $k_1$ , dessen Koeffizienten in absteigenden Potenzen j von  $k_1$  lauten:

$$j=4 \quad (X' \cdot X) - (1' \cdot X)^2 / N \quad (12a)$$

$$j=3 \quad (1' \cdot X) \cdot (1' \cdot Y) / N - (X' \cdot Y) \quad (12b)$$

$$j=2 \quad 0 \quad (12c)$$

$$j=1 \quad - (1' \cdot X) \cdot (1' \cdot Y) / N + (X' \cdot Y) \quad (12d)$$

$$j=0 \quad - (Y' \cdot Y) + (1' \cdot Y)^2 / N \quad (12e)$$

Unter den Bedingungen der Regression sind zwei Wurzeln dieses Polynoms komplex, eine weitere fällt durch die falsche Signumfunktion fort, so daß eindeutige Lösungen erhalten werden. Die Variablen werden für dieses Verfahren auf ihre Mittelwerte normiert, da nur so Skalierungsfehler ausgeschlossen werden.

Nach Methode B werden die Steigungen nach  $y = y(x)$  und  $x = x(y)$  unabhängig voneinander geschätzt, im Fall der Umkehrfunktion wird eine Koordinatentransformation durchgeführt. Die Werte werden dann mit einer Wichtung über die Standardschätzfehler (Gl.8) gemittelt. Diese Mittelwertbildung (Index 'm' in Gl.13) weicht von derjenigen über die Restvarianzen oder die Summen der Residuenquadrate nur unwesentlich ab. Zudem sind die Standardabweichungen der Steigung meist um ein Vielfaches größer als die Differenzen unterschiedlich gewichteter Steigungsmittelwerte  $k_{1m}$ . Der Ordinatenabschnitt  $k_{0m}$  ist dann

$$k_{0m} = y_q - k_{1m} \cdot x_q \quad (13)$$

In dieser Arbeit werden die Regressionskoeffizienten  $k_i$  durchweg nach Methode A bestimmt, da die gewichtete Mittelung von  $k_1$  über Standardschätzfehler (in Methode B) stark von den Skalierungsverhältnissen der beiden Variablen abhängt. Die unabhängige Schätzung nach Methode B liefert die Standardfehler für die Regressionskoeffizienten  $k_i$ .

### - Hyperbolische und exponentielle Regression

Negative lineare Korrelationskoeffizienten sind mitunter ein nur ungenügendes Maß inverser Zusammenhänge. Die antiproportionalen Regressionsansätze

$$y(x) = a + b/x \quad (14)$$

$$y(x) = a/(b + x) \quad (15)$$

sowie die Exponentialansätze

$$y(x) = a \cdot e^{bx} \quad (16)$$

$$y(x) = a \cdot x^b \quad (17)$$

werden durch Transformation linearisiert und den oben beschriebenen Verfahren unterworfen.